

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

FRANCIELE WOLFART

**ELETRODOS ARMAZENADORES DE ENERGIA BASEADOS EM COMPÓSITOS
DE POLIPIRROL, IMIDAZOL E HIDRÓXIDO DE NÍQUEL**

CURITIBA

2016

FRANCIELE WOLFART

**ELETRODOS ARMAZENADORES DE ENERGIA BASEADOS EM COMPÓSITOS
DE POLIPIRROL, IMIDAZOL E HIDRÓXIDO DE NÍQUEL**

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor em Química, no Curso de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Marcio Vidotti

Coorientadora: Profa. Dra. Elisa S. Orth

CURITIBA

DEZEMBRO DE 2016

W853e Wolfart Franciele
 Eletrodos armazenadores de energia baseados em compostos de
 polipirrol imidazol e hidróxido de níquel / Franciele Wolfart –
 Curitiba 2016
 154f il [algumas color] 30 cm

 Tese (doutorado) Universidade Federal do Paraná Setor de
 Ciências Exatas Programa de Pós-graduação em Química 2016

 Orientador Marcio Vidotti Coorientadora Elisa S Orth

 1 Eletroquímica 2 Eletrodos I Universidade Federal do
 Paraná II Vidotti Marcio III Orth Elisa S IV Título

CDD 541 37

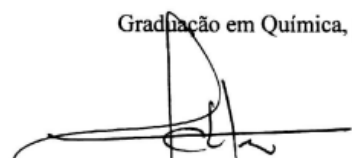
TERMO DE APROVAÇÃO

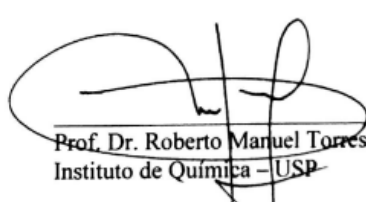
**ELETRODOS ARMAZENADORES DE ENERGIA BASEADOS EM
COMPÓSITOS DE POLIPIRROL, IMIDAZOL E HIDRÓXIDO DE
NÍQUEL**

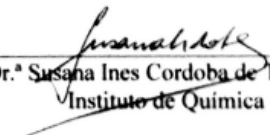
por

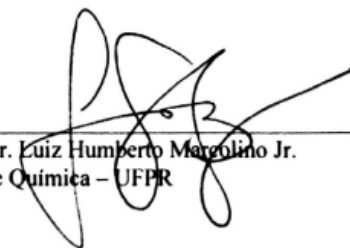
FRANCIELE WOLFART

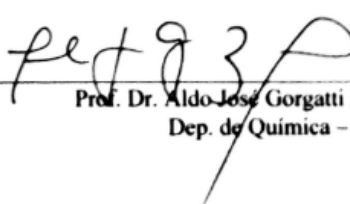
Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química, pela Comissão Examinadora composta por:



Prof. Dr. Marcio Eduardo Vidotti Miyata
Orientador
Dep. de Química – UFPR

Prof. Dr. Roberto Manuel Torresi
Instituto de Química – USP

Prof.ª Dr.ª Susana Ines Cordoba de Torresi
Instituto de Química – USP

Prof. Dr. Luiz Humberto Margolino Jr.
Dep. de Química – UFPR

Prof. Dr. Aldo José Gorgatti Zarbin
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 20 de dezembro de 2016.

À memória do meu avô,
Edmundo Roque Arenhardt,
dedico.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço ao meu orientador e amigo, Professor Marcio Vidotti, foram muitos anos juntos, muitas discussões científicas e não científicas que contribuíram para o meu desenvolvimento profissional e pessoal. Ao longo destes seis anos de GPMIn, agradeço sobretudo, pelas oportunidades, ensinamentos, conselhos e confiança.

À professora Elisa, minha coorientadora por sua contribuição importantíssima no desenvolvimento desse trabalho. Pelas palavras de incentivo e carinho nos momentos difíceis.

Ao Professor Pedro Gómez-Romero, pela confiança por me receber de portas abertas em seu grupo. Por todas as contribuições científicas e abertura de novos horizontes no desenvolvimento deste trabalho.

Ao meu marido, Claudio Batista Ciulik, meu companheiro no amor e na ciência me apoiando em todos os momentos, contribuindo para discussões e divagações científicas e correções de português. Seu amor, seu carinho e seu zelo, são extremamente importante na minha vida.

Ao Dr. Deepak P. Dubal pela sua amizade e valiosa contribuição científica.

Aos meus pais, Vilson e Marne, que sempre acreditaram e me apoiaram. Aos meus irmãos Greici e Vitor, pelo amor e parceria acima de tudo. À minha família por todo apoio, amor e compreensão que têm com minha ausência, em especial, minha tia Fabi, minha avó Erica e minha afilhada Ana.

À todos meus amigos cuja presença foi essencial para aguentar a pressão de todos esses anos.

Aos Professores Herbert Winnischofer, Luiz Humberto M. Jr. e Luís F. Marchesi pela participação e pelas considerações importantíssimas levantadas no exame de qualificação.

Ao Professor Luís F. Marchesi pela valiosa contribuição no tratamento dos dados de EIS.

Ao amigos do GPMIn, Neo-Energy e GCC, em especial a Bruna, me acompanhando desde o início do doutorado e a Zahilia pela amizade e contribuição durante o período de doutorado sanduíche.

À todos professores e funcionários do PPGQ-UFPR e do DQUI, em especial ao Marcelino.

À todos professores e funcionários do *Institut Català de Nanociència i Nanotecnologia* (ICN2) e ao *Consejo Superior de Investigaciones Científicas* (CSIC).

Ao centro de microscopia eletrônica da UFPR, pelas imagens de MEV.

À CAPES e ao programa PDSE / CAPES, pela bolsa concedida.

"A ciência nunca resolve um problema
sem criar pelo menos outros dez".
(George Bernard Shaw)

"Talvez não tenha conseguido fazer o
melhor, mas lutei para que o melhor fosse
feito. Não sou o que deveria ser, mas
Graças a Deus, não sou o que era antes".
(Marthin Luther King)

RESUMO

O efeito nas propriedades estruturais, eletroquímicas e catalíticas do polipirrol (PPI) foram investigadas na formação de compósitos com imidazol (IMZ) e hidróxido de níquel (Ni(OH)_2). Primeiro foram estudadas as alterações nas propriedades capacitivas de eletrodos obtidos por diferentes métodos de eletropolimerização. Esses resultados sugerem que o melhor método para obtenção de eletrodos de PPI para supercapacitores é a eletrodeposição potencioestática. Utilizando esse método, compósitos entre PPI / IMZ foram obtidos em diferentes proporções. O estudo cinético da eletrossíntese de PPI / IMZ permitiu verificar que o IMZ altera o processo de polimerização diminuindo os sítios ativos de crescimento do polímero na superfície do eletrodo. Como consequência alterações morfológicas foram observadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), indicando a formação de estruturas mais organizadas. O desempenho eletroquímico foi avaliado por voltametria cíclica (VC), curvas galvanostáticas de carga e descarga (CGCD) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Foi observado um sinergismo entre o PPI / IMZ, melhorando o valor da capacitância específica do material em 65 %. A caracterização espectroscópica indicou a formação de níveis de oxidação diferentes e a presença de IMZ no material final. Assim, um mecanismo de copolimerização entre o IMZ e o PI foi proposto, segundo o qual, os átomos de nitrogênio do IMZ estão livres e podem atuar como catalisadores nas reações de ésteres de fosfato. Dessa maneira, compósitos entre PPI / IMZ foram obtidos por síntese química e através do estudo cinético foi verificado que o IMZ tem um efeito inibidor, diminuindo a constante de velocidade da reação de polimerização. Esses materiais foram usados como catalisadores na reação de hidrólise de ésteres de fosfato, resultando em um incremento de 5000 vezes em relação a degradação espontânea. Os compósitos entre PPI / Ni(OH)_2 foram obtidos na forma de estruturas do tipo *core-shell*, as quais são constituídas por um núcleo de nanotubos de PPI (PPI-NTs) (*core*) e revestidas com Ni(OH)_2 (*shell*). As caracterizações espectroscópicas e estruturais confirmam a presença do PPI e Ni(OH)_2 no material final, bem como sugerem a formação da fase $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$. As imagens de MEV e de microscopia eletrônica de transmissão (MET) evidenciaram que o PPI-NTs foi completamente recoberto com Ni(OH)_2 e que a estrutura final tem diâmetro menor que 200 nm. As análises das isotermas de adsorção / dessorção de N_2 pelo método de Brunauer, Emmett, Teller (BET) mostraram um aumento significativo da área superficial do material híbrido (PPI-NTs@ Ni(OH)_2) em relação aos precursores. O desempenho eletroquímico realizado por VCs, CGCD e EIS apresentou melhoras nas propriedades pseudocapacitivas do material PPI-NTs@ Ni(OH)_2 , atribuídas ao sinergismo da combinação das propriedades pseudocapacitivas do PPI com as reações faradaicas do Ni(OH)_2 , ao aumento na área superficial e à presença da fase $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$. Essas características combinadas facilitam o processo de intercalação iônica na interface eletrodo / solução, além de aumentar a quantidade de carga armazenada. Os valores de energia e potência específica calculados incluem o eletrodo de PPI-NTs@ Ni(OH)_2 dentre os dispositivos de armazenamento de energia com alto desempenho.

Palavras-chave: compósitos; polipirrol; imidazol; hidróxido de níquel; supercapacitores.

ABSTRACT

The effect on the structural, electrochemical and catalytic properties of polypyrrole (PPy) were investigated in the composites with imidazole (IMZ) and nickel hydroxide ($\text{Ni}(\text{OH})_2$). Firstly, the pseudocapacitive properties of PPy were studied in modified electrodes obtained by different electropolymerization methods. These results suggested that the PPy obtained by potentiostatic condition presents the best supercapacitors electrodes, by this way, this methodology was employed in the development of PPy/IMZ composite modified electrodes. The kinetic studies performed along the electrosynthesis of PPy/IMZ showed that the IMZ changes the polymerization process, diminishing the active sites on the electrode surface. As a result, more organized morphologies were observed by using Scanning Electronic Microscopy (SEM) analyses. The electrochemical performance of the composites modified electrodes was evaluated by cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge and discharge curves (GCDC) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The synergism between PPy / IMZ enhanced specific capacitance of the material in more than 65%. The spectroscopic characterization, suggests the formation of different oxidation levels of PPy and the presence of IMZ molecules in the polymer chain. Also, a mechanism of copolymerization between IMZ and Py is proposed. In addition, the PPy/IMZ composites were also obtained by chemical synthesis. The kinetic studies showed that the inhibition effect of IMZ, diminishing the polymerization rate. These materials were used as catalyst in the hydrolysis reaction of phosphate esters. The increment of the catalytic constant was found to be 5000-fold higher than the spontaneous degradation. Core-shell nanostructures composed by PPy nanotubes (NTs) and $\text{Ni}(\text{OH})_2$ were investigated. The spectroscopic and structural characterization confirm the presence of both materials in the final composite, where the presence of $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ phase was found. The SEM and Transmission Electronic Microscopy (TEM) images shows that the PPy-NTs were completely covered with $\text{Ni}(\text{OH})_2$, with diameter around 200 nm. The N_2 adsorption/desorption experiment was investigated by Brunauer – Emmett – Teller (BET) measurements. It was found a significant increase in the specific surface area of the PPy-NTs@ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ compared with the precursor materials (PPy-NTs and $\text{Ni}(\text{OH})_2$). The electrochemical performance was carried out by CVs, GCDCs and EIS. The results showed improvements in the pseudocapacitive behavior due the synergism between PPy and $\text{Ni}(\text{OH})_2$. The design of core-shell nanostructures facilitates the ion intercalation on the electrode / electrolyte interface. Also, the combination of PPy pseudocapacitive behavior and $\text{Ni}(\text{OH})_2$ faradaic process increases the capacity of charge storage. The specific energy and power values includes the PPy-NTs@ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ amongst the high-performance energy storage materials.

Key-words: composites; polypyrrole; imidazole; nickel hydroxide; supercapacitors.

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1.** Relação entre o número de trabalhos publicados por ano usando a palavra chave "conducting polymer" e "polypyrrole". Base de dados de busca: <https://www.scopus.com/>. 19
- FIGURA 2.** Estruturas do pirrol (PI) e imidazol (IMZ). 20
- FIGURA 3.** Esquema das alterações na síntese do polipirrol para formação de compósitos entre PPI e IMZ e PPI e $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (I). Propriedades dos materiais que serão investigadas durante o trabalho (II) e aplicações nas quais serão submetidos os compósitos formados (III). 21
- FIGURA 4.** Estruturas de alguns polímeros conjugados (a) poliacetileno, (b) polipirrol, (c) politiofeno e (d) polianilina. 22
- FIGURA 5.** Esquema da estrutura de bandas para o PPI em diferentes níveis de dopagem (a) formação do estado polarônico, (b) formação do estado bipolarônico (nível médio de dopagem) e (c) formação de bandas bipolarônicas (altos níveis de dopagem). Adaptado de ¹¹. 23
- FIGURA 6.** Formação das estruturas polarônicas (b) e bipolarônicas (c) do PPI durante os processos de oxidação e redução. Em (a) o PPI na sua forma neutra e/ou reduzida (estrutura benzóide) em (b) e (c) as formas oxidadas (estruturas quinóides). (A^-) representa o contra-ânion inserido na matriz polimérica durante os processos de oxidação e redução para estabilização das cargas. 24
- FIGURA 7.** Mecanismo de eletropolimerização proposto por Diaz e colaboradores. Adaptado de ²⁰. 29
- FIGURA 8.** Formação de diferentes morfologias do PPI eletrodepositado sobre aço inoxidável pelo método PD. A variação na velocidade de varredura para a deposição resulta em materiais com diferentes morfologias (a) "nanobelts" (b) "nanobricks" e (c) "nanosheets". Adaptado com permissão da *Royal Society of Chemistry* ³³. 31
- FIGURA 9.** Microfotografias de PPI obtido na presença de surfactantes aromáticos e alifáticos. 32
- FIGURA 10.** Imagens de FE-MEV de nanotubos de PPI obtidos via eletropolimerização utilizando membranas de policarbonato como suporte para crescimento dos nanotubos (a e b). Imagens de MET (c) e MEV (d) dos nanotubos de PPI obtidos utilizando o complexo de alaranjado de metila e FeCl_3 , autodegradável. (a e b) adaptado com permissão de *American Chemical Society* ³⁷ e (c e d) adaptado com permissão de *John Wiley and Sons* ³⁸. 33
- FIGURA 11.** (a) Esquema da formação de compósito de NTCs / PPI / MnO_2 em uma estrutura *core-shell* dupla. Em (b) está apresentado a variação da capacitância específica em relação a velocidade de varredura e em (c) as imagens de MET mostrando o completo recobrimento dos NTCs por PPI e MnO_2 . Adaptado com permissão de *American Chemical Society* ⁵⁰. 34
- FIGURA 12.** Imagem de MEV da estrutura tubular obtida do copolímero depois da dissolução da membrana usada como suporte. Inserido na figura o esquema da

imobilização da Taurina no copolímero de PPI-PPIAC. Adaptado com permissão de Elsevier ⁵²	35
FIGURA 13. Eletropolimerização do IMZ em acetonitrila. Adaptado de ⁵⁴	37
FIGURA 14. Diagrama resumido de Bode descrevendo as diferentes formas estruturais do Ni(OH) ₂ e a interconversão entre elas.	39
FIGURA 15. Imagens de MEV de eletrodos modificados com (a) compósitos de Ni(OH) ₂ / carvão ativado, ⁶⁰ (b) Ni(OH) ₂ sobre eletrodo poroso de Ni, ⁶¹ (c) compósitos de PANI / α -Ni(OH) ₂ , ⁶² (d) hidróxidos duplos lamelares de Ni ²⁺ e Fe ³⁺ . ⁶³ Adaptado com permissão de Elsevier (a-c) e Copyright©2011, IEEE (d).....	40
FIGURA 16. Mecanismo geral da multifuncionalidade do IMZ nas reações com ésteres de fosfato ⁶⁸	42
FIGURA 17. Diagrama de Ragone relacionando as densidades de energia e potência para os diferentes tipos de dispositivos de armazenamento de energia.....	44
FIGURA 18. (a) Comportamento voltamétrico ideal de capacitores, EDLCs e pseudocapacitores. (c) comportamento ideal de CGCD de capacitores, EDLCs e pseudocapacitores. Adaptado de Kim e colaboradores. ⁴⁷ (b) Voltamogramas dos eletrodos de PPI-NTs em diferentes velocidades de varredura e (d) Curvas galvanostáticas de carga e descarga dos eletrodos de PPI-NTs realizadas em H ₂ SO ₄ 1 mol L ⁻¹ . Adaptado com permissão da Elsevier ⁸⁶	46
FIGURA 19. Gráfico de Nyquist de eletrodos de PPI em diferentes eletrólitos.	50
FIGURA 20. Fluxograma representando a divisão da seção dos resultados e discussão.	58
FIGURA 21. Perfil eletroquímico da eletrodeposição de PPI sobre eletrodos de malha de carbono por três métodos diferentes: (a) PD, (b) PS e (c) GS; e as respectivas imagens representativas, obtidas por MEV dos eletrodos modificados (d) PD, (e) PS e (f) GS.....	61
FIGURA 22. Espectro de XPS obtido para os filmes de PPI (a). Deconvolução da banda de nitrogênio (1s) para os eletrodos eletrodepositados por três métodos diferentes (b) PD, (c) PS e (d) GS.....	63
FIGURA 23. Imagens representativas obtidas por MET para os filmes de PPI obtidos pelos seguintes métodos de eletrodeposição: (a) PD, (b) PS e (c) GS.....	65
FIGURA 24. Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura dos eletrodos de PPI obtidos pelos métodos (a) PD, (b) PS e (c) GS. Curvas galvanostáticas de carga e descarga dos eletrodos de PPI eletrossintetizados pelos métodos: (d) PD, (e) PS e (f) GS.....	66
FIGURA 25. (a) Variação da Capacitância específica em relação a velocidade de varredura.(b) Capacitância específica máxima obtida à 5 mV s ⁻¹ para os eletrodos de PPI eletropolimerizados por três métodos diferentes, identificados na figura. $I_{p/n}$ e $I_{b/n}$ indicam a razão entra as estruturas polarônicas e bipolarônicas em relação a estrutura neutra do PPI, respectivamente.	68

FIGURA 26. Gráfico de Nyquist para os eletrodos de PPI:PS, PPI:GS e PPI:PD. Inserido na figura o circuito elétrico equivalente utilizado no ajuste dos dados.....	70
FIGURA 27. (a) Voltamogramas lineares da oxidação do pirrol em soluções aquosas contendo diferentes concentrações de PI, IMZ e NaDBS 1 mol L ⁻¹ , avaliados entre 0 e 0,9 V à 10 mV s ⁻¹ . (b) Detalhe da região de potencial entre 0,45 e 0,9 V.....	72
FIGURA 28. (a) Eletrodeposição de PI:IMZ em diferentes proporções sobre eletrodo de platina à 0,8 V vs Ag/AgCl/Cl ⁻ _{sat} com deposição por controle de carga (31,8 mC cm ⁻²); (b) Transiente de densidade de corrente em função do tempo para a eletropolimerização do eletrodo 100PI:0IMZ, a linha em vermelho mostra o ajuste dos dados experimentais com o modelo proposto.	73
FIGURA 29. Imagens de MEV representativas da superfície dos eletrodos modificados com diferentes proporções de PI:IMZ: (a) 100PI:0IMZ, (b) 90PI:10IMZ, (c) 75PI:25IMZ, (d e f) 50PI:50IMZ e (d) 40PI:60IMZ obtidos a 0,8 V vs Ag/AgCl/Cl ⁻ _{sat} com deposição controlada por carga (31,8 mC cm ⁻²).....	77
FIGURA 30. Espectros XPS de (a) região ampla do espectro para todas os eletrodos, (b) N1s para 100PI:0IMZ, (c) N1s para 90PI:10IMZ, (d) N1s para 75PI:25IMZ, (e) N1s para 50PI:50IMZ e (f) N1s para 40PI:60IMZ, respectivamente.	79
FIGURA 31. Espectros Raman obtidos dos eletrodos modificados com diferentes proporções entre PI:IMZ.....	81
FIGURA 32. Mecanismo proposto para inserção de IMZ na cadeia polimérica do PPI.	83
FIGURA 33. Mecanismo proposto para o crescimento da cadeia polimérica de PI/IMZ, baseado no mecanismo de eletropolimerização proposto por Diaz e colaboradores ²⁰	85
FIGURA 34. Estrutura polarônicas do PPI com uma molécula de IMZ inserida na cadeia polimérica. (A-) representa o contra-ânion inserido na matriz polimérica durante os processos de oxidação e redução para estabilização das cargas.....	87
FIGURA 35. (a) Voltamogramas obtidos a 20 mV s ⁻¹ entre 0 e 0,7 V vs Ag/AgCl/Cl ⁻ _{sat} dos eletrodos modificados em diferentes proporções entre PI e IMZ. (b) Curvas voltamétricas obtidas em diferentes velocidades de varredura (10-100 mV s ⁻¹) do eletrodo 50PI:50IMZ.(c) Capacitância específica obtidas por voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura dos eletrodos modificados por PI:IMZ em diferentes proporções. Eletrólito de suporte: H ₂ SO ₄ 1 mol L ⁻¹	89
FIGURA 36. (a) Diagramas de Nyquist para os eletrodos de PPI:IMZ; (b) Parte imaginária da capacitância complexa em relação ao log da frequência para os eletrodos de PPI:IMZ, a partir dos quais é possível obter os valores de relaxação dielétrica (τ ₀).	91
FIGURA 37. Espectros obtidos na região do UV-VIS para: (a) diferentes soluções contendo PI,	95

FIGURA 38. Curvas de absorvância em relação ao tempo obtidas em 840 nm durante a polimerização de PPI na presença de IMZ (a). As linhas pretas representam o ajuste teórico obtido para cada perfil. Em (b) estão dispostos os valores da constante de velocidade em relação à proporção de IMZ obtidas das curvas apresentadas em (a) para ambos comprimentos de onda acompanhados. ...96

FIGURA 39. Espectros XPS de (a) região ampla do espectro para todas os eletrodos, (b) N1s para 100PI:0IMZ, (c) N1s para 75PI:25IMZ, (d) N1s para 50PI:50IMZ.....97

FIGURA 40. Imagens representativas obtidas por MET dos materiais poliméricos baseados em PPI:IMZ.....99

FIGURA 41. (a) Espectros da variação da absorvância com o tempo do DEDNPP na presença do pó do material 50PI:50IMZ. A linha pontilhada é o espectro de absorção da solução tampão fosfato pH 8,0 com o 50PI:50IMZ na ausência do DEDNPP. (b) Esquema da reação ente o DEDNPP e o IMZ. 100

FIGURA 42. (a) Curva da absorvância em função do tempo obtida durante a reação de hidrólise do DEDNPP na presença do material 50PI:50IMZ em tampão fosfato pH 8,0. A linha em preto representa o ajuste teórico obtido utilizando a EQUAÇÃO 8. (b) k_{obs} obtido para a reação de degradação do DEDNPP na presença de PPI:IMZ em diferentes proporções. Concentração do DEDNPP $9,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ 101

FIGURA 43. Imagens de MEV obtida dos nanotubos de PPI (a), Ni(OH)_2 (b), estruturas do tipo *core-shell* formada por PPI-NTs@ Ni(OH)_2 (c-d). 104

FIGURA 44. Imagens de MET dos nanotubos de PPI (a) e do material híbrido composto de nanotubos de PPI recobertos com Ni(OH)_2 (b). Inserido em (a) um aumento na região mostrando os detalhes da estrutura oca de um único nanotubo. 105

FIGURA 45. Espectros de XPS obtido do material híbrido PPI-NTs@ Ni(OH)_2 : (a) ampla região do espectro, (b) espectro de $\text{Ni}2p$, (c) espectro de N1s e (d) espectro de O1s..... 106

FIGURA 46. Espectros de FTIR obtidos das amostras de PPI-NTs, Ni(OH)_2 e 108

FIGURA 47. Difrátogramas de Raios-X obtidos para as amostras de Ni(OH)_2 , PPI-NTs e PPI-NTs@ Ni(OH)_2 109

FIGURA 48. Isotermas de adsorção / dessorção de N_2 do Ni(OH)_2 (a), PPI-NTs (b) e PPI-NTs@ Ni(OH)_2 (c). Em (d) está a curva de distribuição de tamanho dos poros do PPI-NTs@ Ni(OH)_2 111

FIGURA 49. Voltamogramas obtidos à diferentes velocidade de varredura ($2\text{-}50 \text{ mV s}^{-1}$) em $\text{KOH } 6 \text{ mol L}^{-1}$ no intervalo de potencial de: (a) $-0,35$ até $0,4 \text{ V}$ para os eletrodos de PPI-NTs, (b) $-0,1$ até $0,5 \text{ V}$ para os eletrodos de Ni(OH)_2 e (c) $-0,2$ até $0,55 \text{ V}$ para os eletrodos de PPI-NTs@ Ni(OH)_2 . Em (d) estão dispostos os voltamogramas obtidos à 20 mV s^{-1} de todos os eletrodos..... 112

FIGURA 50. (a) CGCD obtidos à 2 mA cm^{-2} em $\text{KOH } 6 \text{ mol L}^{-1}$ dos eletrodos de Ni(OH)_2 , PPI-NTs e PPI-NTs@ Ni(OH)_2 . Em (b) estão apresentados as curvas de

CGCD em diferentes densidades de corrente ($2 - 20 \text{ mA cm}^{-2}$) do eletrodo PPI-NTs@Ni(OH)₂. A variação da capacitância específica em função da densidade de corrente para todos os eletrodos estão apresentadas em (c).115

FIGURA 51. Gráfico de Nyquist dos eletrodos de Ni(OH)₂, PPI-NTs e PPI-NTs@Ni(OH)₂ obtidos em potencial de circuito aberto. Eletrólito: KOH 6 mol L^{-1} . Inserido na Figura o circuito elétrico equivalente que foi utilizado para o ajuste dos dados.117

FIGURA 52. (a) Diagrama de Ragone relacionando a energia e potência específicas dos eletrodos de PPI e Ni(OH)₂, com os valores normalmente encontrados em literatura⁷⁸. (b) Capacidade de retenção da C_s em relação ao número de ciclos do eletrodo de PPI-NTs@Ni(OH)₂.118

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Concentração e proporção de PI e IMZ utilizado na síntese eletroquímica.....	53
TABELA 2. Concentração e proporção de PI e IMZ utilizado na síntese química	54
TABELA 3. Resultados obtidos dos experimentos de XPS dos eletrodos de PPI. ...	64
TABELA 4. Classificação da capacitância específica para eletrodos de PPI	69
TABELA 5. Parâmetros obtidos a partir da análise por EIS dos eletrodos de PPI ...	70
TABELA 6. Parâmetros obtidos por meio do ajuste cinético das curvas de eletropolimerização do PI:IMZ.....	74
TABELA 7. Resultados obtidos a partir dos experimentos de XPS para os eletrodos de PPI:IMZ	80
TABELA 8. Modos de vibração do PPI segundo a literatura ^{13, 109}	81
TABELA 9. Parâmetros calculados a partir das análises de EIS dos eletrodos de PPI:IMZ.	92
TABELA 10. Resultados obtidos a partir das análises dos espectros de XPS das amostras de PPI:IMZ.....	98
TABELA 11. Comparação do desempenho dos eletrodos de PPI-NTs@Ni(OH) ₂ com trabalhos semelhantes disponíveis em literatura.....	116
TABELA 12. Parâmetros obtidos a partir da análise por EIS dos eletrodos de PPI-NTs e Ni(OH) ₂	117

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM - alaranjado de metila
BET - Brunauer, Emmet, Teller
BJH - Barret, Joyner, Halenda
 C_s - Capacitância específica
CGCD - Curva galvanostática de carga e descarga
CTAB - brometo hexadeciltrimetilamônio
VC - Voltametria cíclica
CGCD - Curva galvanostática de carga e descarga
DEDNPP - 2,4-dinitrofenilfosfato
DNP - 2,4 dinitrofenol
DRX - difratometria de Raios-X
EDLC - capacitor eletroquímico de dupla camada
EIS - Espectroscopia de Impedância eletroquímica
FeTOS - toluenosulfonato de ferro
FTIR - Espectroscopia na Região do Infravermelho com transformada de Fourier
GS - Galvanostático
GR - Grafeno
IMZ - Imidazol
MET - Microscopia eletrônica de transmissão
MEV - Microscopia eletrônica de varredura
NaDBS - dodecilbenzenosulfonato de sódio
NaDS - sulfato de sódio
NTC - nanotubo de carbono
PA - Poliacetileno
PANI - Polianilina
PD - Potenciodinâmico
PEDOT - Poli(3,4- etilenodioxitiofeno)
PI-AC - pirrol-3-ácido carboxílico
PPI - Polipirrol
PPI-NTs - Nanotubos de polipirrol
PS - Potenciostático
PSA - Perssulfato de amônio
PT - Politiofeno
 Q_{dl} - capacitância da dupla camada elétrica
 Q_{lf} - capacitância em baixas frequências
 R_{ct} - resistência de transferência de carga
 R_s - resistência em série
UV-VIS - Espectroscopia na região do ultravioleta - visível
XPS - Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
1.1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	22
1.1.1 Polímeros condutores	22
1.1.2 Mecanismo e cinética de polimerização do PPI	26
1.1.3 Estratégias de síntese: modulando as propriedades do PPI	30
1.2 Formação de compósitos entre PPI, IMZ e Ni(OH) ₂	36
1.3 Aplicações dos compósitos PPI / IMZ e PPI / Ni(OH) ₂	41
1.3.1 Catálise de compostos organofosforados	41
1.3.2 Dispositivos de armazenamento de energia	43
1.3.2.1 Supercapacitores	44
2 OBJETIVOS	52
3 MATERIAIS E MÉTODOS	52
3.1 REAGENTES	52
3.2 SÍNTESE ELETROQUÍMICA DO PPI POR DIFERENTES MÉTODOS DE ELETROPOLIMERIZAÇÃO	52
3.3 SÍNTESE ELETROQUÍMICA DO PPI NA PRESENÇA DE IMZ	53
3.4 SÍNTESE QUÍMICA DO PPI NA PRESENÇA DE IMZ E ANÁLISE CINÉTICA DA REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO	54
3.5. SÍNTESE DE PPI-NTs	55
3.6 SÍNTESE DE Ni(OH) ₂	55
3.7 SÍNTESE DE HÍBRIDOS ENTRE PPI E Ni(OH) ₂	55
3.8 PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS DE PASTA DE CARBONO DOS MATERIAIS OBTIDOS NOS ITENS 3.5-3.7	56
3.9 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS E TÉCNICAS INSTRUMENTAIS	56
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
PARTE I	60
4.1 EFEITO DO MÉTODO DE ELETRODEPOSIÇÃO NAS PROPRIEDADES DO PPI	60
4.1.1 Conclusão Parcial - PARTE I	71
PARTE II	72
4.2 INFLUÊNCIA DO IMZ NA ELETRODEPOSIÇÃO E NAS PROPRIEDADES DO PPI	72
4.2.1 Conclusão parcial - PARTE II	93
PARTE III	94
4.3 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO IMZ NA POLIMERIZAÇÃO QUÍMICA DO PPI	94

4.3.1 Monitoramento da degradação do DEDNPP por UV-VIS.....	100
4.3.2 Conclusão parcial - PARTE III.....	102
PARTE IV	103
4.4 SÍNTESE DE HÍBRIDOS DERIVADOS DE PPI E Ni(OH) ₂	103
4.4.1 Conclusão parcial - PARTE IV.....	119
5 CONCLUSÃO	120
REFERÊNCIAS	122
ANEXO I	137
ANEXO II	138
ANEXO III	139
ANEXO IV	140
ANEXO V	143

1. INTRODUÇÃO

Há 39 anos, Shirakawa e colaboradores¹ publicaram o primeiro artigo sobre polímeros orgânicos eletricamente condutores, no qual foi reportado a síntese do poliacetileno (PA) tratado com halogênios, que apresentou um aumento na condutividade na ordem de $10^{11} \text{ S cm}^{-1}$. Esse trabalho deu início à uma nova área de investigação que mudou a visão eletroquímica dos polímeros orgânicos e concedeu em 2000 o prêmio Nobel aos autores por essa descoberta². No entanto, a alta reatividade do PA com o oxigênio quando exposto ao ar, faz com que seu uso comercial apresente algumas limitações³.

A descoberta de outros polímeros condutores, como o polipirrol (PPI), o politiofeno (PT), o poli(3,4- etilenodioxitiofeno) (PEDOT), a polianilina (PANI) e o polifenilenovinileno (PPV), embora apresentem uma condutividade inferior ao PA, (10^4 S cm^{-1}), são extensivamente estudados devido à facilidade de síntese, processabilidade e estabilidade ao ar, tornando o uso desses polímeros viável para inúmeras aplicações³.

A importância científica do tema pode ser avaliada através de uma compilação de dados realizada no portal Scopus (<https://www.scopus.com/>), como mostrado na **FIGURA 1**, a qual ilustra o número de publicações em relação aos últimos 40 anos (1976 - 2016), utilizando como palavras-chave "*conducting polymer*" e "*polypyrrole*".

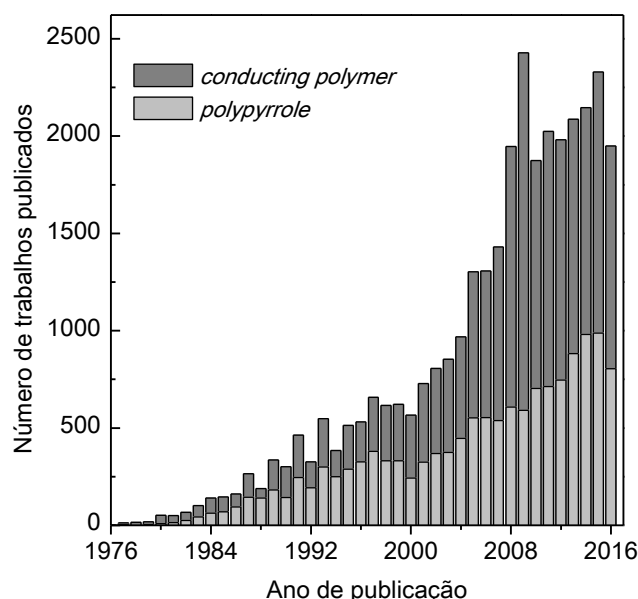


FIGURA 1. Relação entre o número de trabalhos publicados por ano usando a palavra chave "*conducting polymer*" e "*polypyrrole*". Base de dados de busca: <https://www.scopus.com/>.

Dentre os polímeros condutores, o PPI está dentre os que mais despertam o interesse dos pesquisadores, como pode ser observado no número de trabalhos publicados nos últimos 40 anos (**FIGURA 1**). Uma das razões do grande interesse nesse polímero, é a facilidade de síntese, tanto por *via* química quanto eletroquímica, estabilidade, baixa toxicidade e processabilidade⁴. Além disso, pequenas alterações no processo de síntese do PPI resulta na formação de materiais com características distintas, sejam estruturais, morfológicas ou condutoras.

A combinação do PPI com outros materiais, sejam eles de origem orgânica ou inorgânica, dão origem aos chamados compósitos. Estes tiveram um grande avanço nas últimas décadas, devido ao sinergismo da associação entre as diferentes classes de materiais ⁵. Dentre as inúmeras vantagens na formação dos compósitos de PPI, podemos citar as alterações nas propriedades mecânicas, ópticas, térmicas, magnéticas, catalíticas e elétricas, que resultam em uma vasta gama de aplicações, como por exemplo, sensores e biosensores, dispositivos de armazenamento de energia, tintas anti-corrosivas, liberação controlada de drogas e músculos artificiais ⁵.

Dessa maneira, esse trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de compósitos derivados de PPI, imidazol (IMZ) e hidróxido de níquel ($\text{Ni}(\text{OH})_2$). A combinação com o IMZ, se torna uma escolha natural devido à similaridade estrutural entre as moléculas de pirrol (PI) e IMZ (**FIGURA 2**). No entanto, a presença de um segundo nitrogênio na molécula de IMZ pode alterar significativamente as propriedades do material em relação ao PPI puro, por exemplo na catálise de compostos organofosforados⁶, como será discutido adiante.

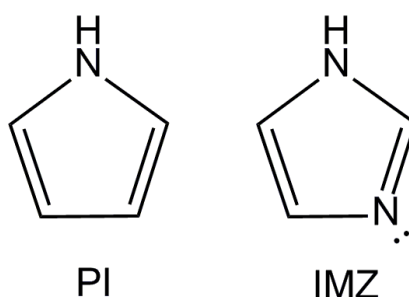


FIGURA 2. Estruturas do pirrol (PI) e imidazol (IMZ).

O $\text{Ni}(\text{OH})_2$ por sua vez, é um material bastante estudado devido às suas propriedades eletroativas, tanto no desenvolvimento de materiais com propriedades

eletrocatalíticas quanto na sua capacidade de armazenamento de energia^{7, 8}. Entretanto, apresenta um ciclo de vida útil limitado, deste modo, a combinação com PPI pode resultar no aumento da capacidade de armazenamento de carga, devido à associação das propriedades pseudocapacitivas do PPI com as reações faradaicas do $\text{Ni}(\text{OH})_2$, aumentando o desempenho e estabilidade eletroquímica do composto formado entre eles⁵.

Na **FIGURA 3** está disposto um esquema dos tópicos que serão abordados no decorrer desse trabalho. Em (I), estão apresentados os diferentes métodos de síntese que serão realizados para formação de compostos entre PPI / IMZ e PPI / $\text{Ni}(\text{OH})_2$; em (II), estão descritas as propriedades dos compostos que serão investigadas no decorrer do trabalho; em (III), as aplicações às quais serão submetidos os materiais sintetizados.

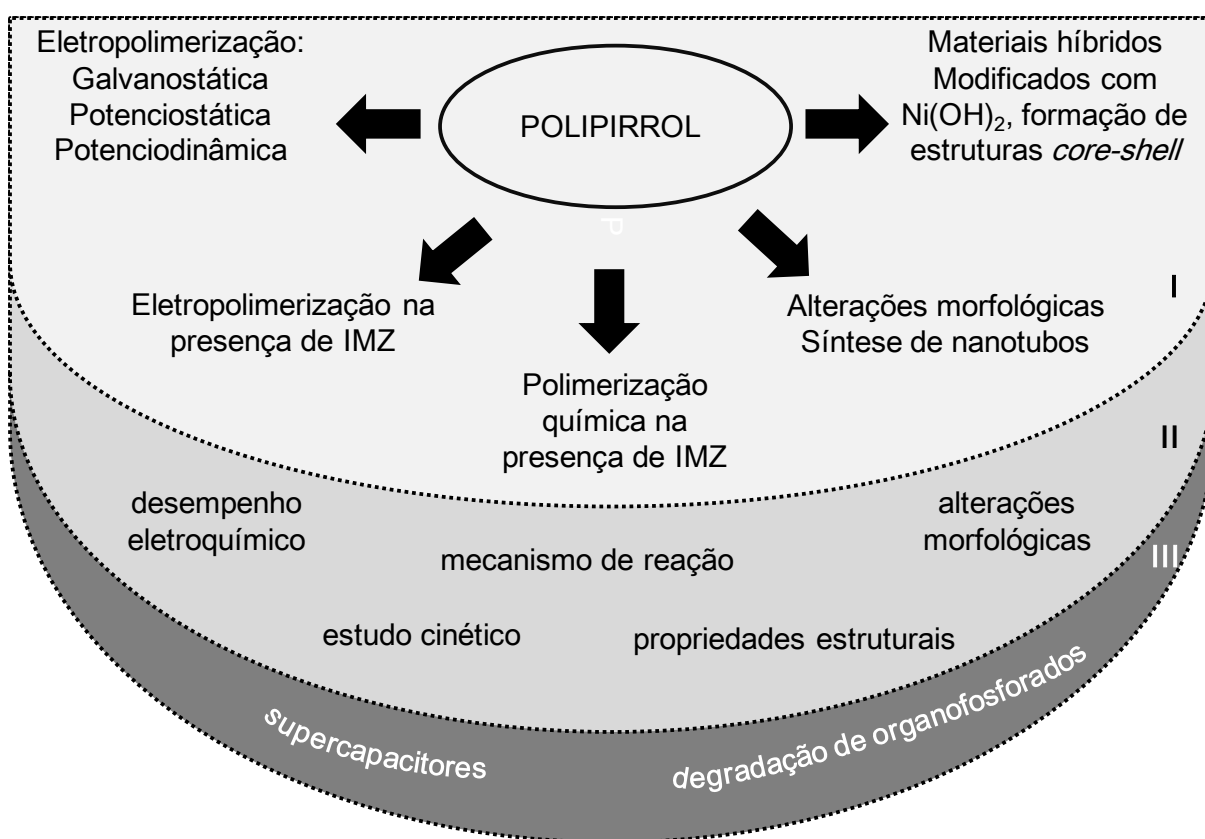


FIGURA 3. Esquema das alterações na síntese do polipirrol para formação de compostos entre PPI e IMZ e PPI e $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (I). Propriedades dos materiais que serão investigadas durante o trabalho (II) e aplicações nas quais serão submetidos os compostos formados (III).

1.1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1.1.1 Polímeros condutores

Os polímeros condutores são assim denominados por possuir características elétricas e ópticas similares aos metais, combinadas à versatilidade mecânica e a processabilidade dos polímeros convencionais. O desenvolvimento de materiais de alto desempenho estão relacionadas às suas propriedades estruturais, as condições controladas de síntese e ao nível de dopagem dos polímeros.

A capacidade condutora desses polímeros é resultado da deslocalização eletrônica ao longo da cadeia polimérica, devido à presença de ligações simples e duplas intercaladas formando um sistema conjugado ⁹. Na **FIGURA 4** está apresentado algumas estruturas de polímeros condutores, em que é possível observar o sistema conjugado.

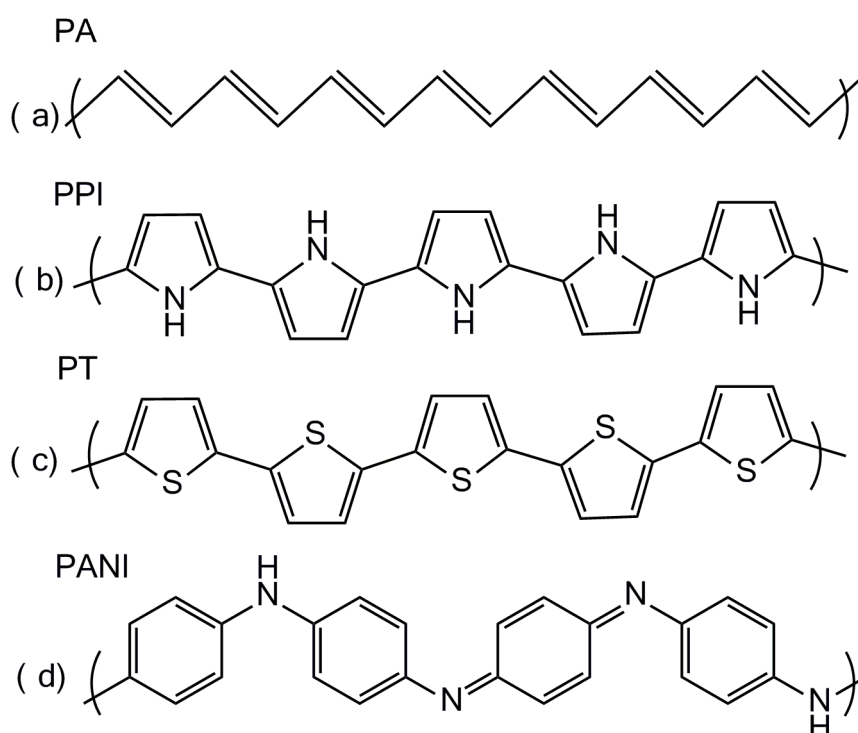


FIGURA 4. Estruturas de alguns polímeros conjugados (a) poliacetileno, (b) polipirrol, (c) politiofeno e (d) polianilina.

As propriedades condutoras desses polímeros podem ser explicadas similarmente à teoria de bandas do estado sólido ¹⁰. A banda de valência (BV) e a banda de condução (BC) nos polímeros condutores são derivadas da sobreposição dos orbitais π e se referem à banda preenchida de menor energia e a banda de mais alta energia desocupada, respectivamente. A diferença de energia entre elas é a banda proibida ou *band gap*, e está situada entre 1,5 e 4 eV nos polímeros condutores ¹⁰. A **FIGURA 5** mostra um esquema da formação dos estados intermediários na região do *band gap* para o PPI, que será discutida adiante.

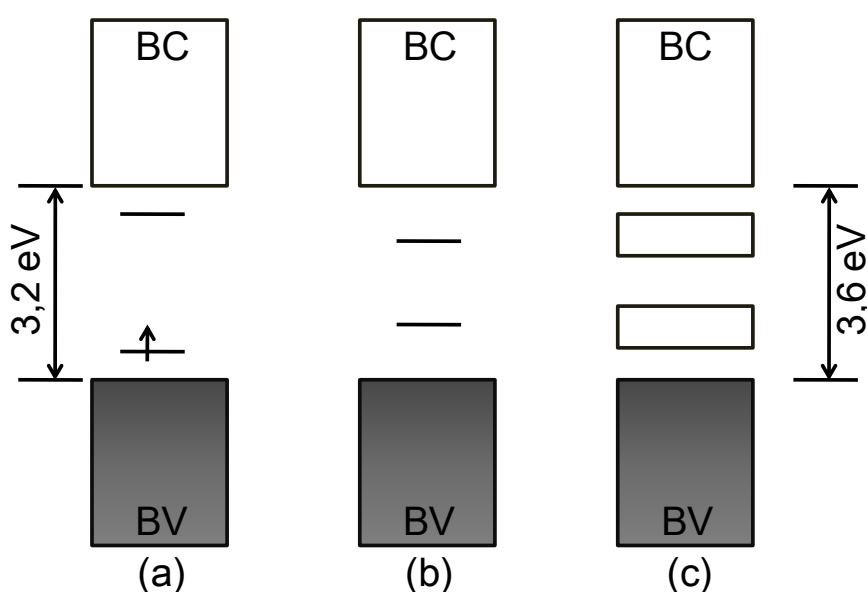


FIGURA 5. Esquema da estrutura de bandas para o PPI em diferentes níveis de dopagem (a) formação do estado polarônico, (b) formação do estado bipolarônico (nível médio de dopagem) e (c) formação de bandas bipolarônicas (altos níveis de dopagem). Adaptado de ¹¹.

O movimento de carga na cadeia polimérica está associado ao nível de oxidação do polímero, isto é, à dopagem do material. Esse efeito de dopagem dos polímeros condutores tem uma transição similar aos semicondutores, porém com uma distinção fundamental entre eles: a localização dos dopantes. Nos polímeros condutores os dopantes são inseridos nos interstícios entre as cadeias poliméricas, enquanto que nos semicondutores os dopantes são inseridos nos buracos da rede cristalina do material ⁹.

De uma maneira geral, o mecanismo de condução no PPI pode ser atribuído à formação das estruturas polarônicas e bipolarônicas (**FIGURA 6 (b,c)**). Quando o polímero é oxidado, ocorre a formação de uma carga positiva sobre a cadeia

polimérica que induz uma distorção geométrica localizada sobre quatro ou cinco anéis de PI, levando a formação de um estado intermediário de energia na região do *gap* **FIGURA 5**^{9, 11}. Este estado é denominado de polarônico¹⁰. A perda de mais um elétron resulta em uma nova carga positiva sobre a cadeia polimérica que precisa ser estabilizada. Esse processo pode levar a formação de um segundo estado polarônico. Entretanto, quando a formação dessas cargas positivas estão próximas umas das outras, pode levar a formação de um estado bipolarônico, o qual é energeticamente favorável devido a uma relaxação estrutural do polímero (**FIGURA 6 (c)**)¹¹. A formação de um estado bipolarônico dá origem a um nível de energia diferente na região do *gap* (**FIGURA 5(b)**). Estudos teóricos mostraram que a energia necessária a formação de uma estrutura bipolarônica é igual a formação de dois estados polarônicos, isto é, o ganho de energia para a formação de um estado bipolarônico é maior do que para o polarônico, apesar da repulsão coulombica entre eles¹¹. Além disso, a presença de contra-íons (dopantes) entre as cadeias poliméricas, colaboram para a estabilização das cargas formadas durante os processos de oxidação e redução.

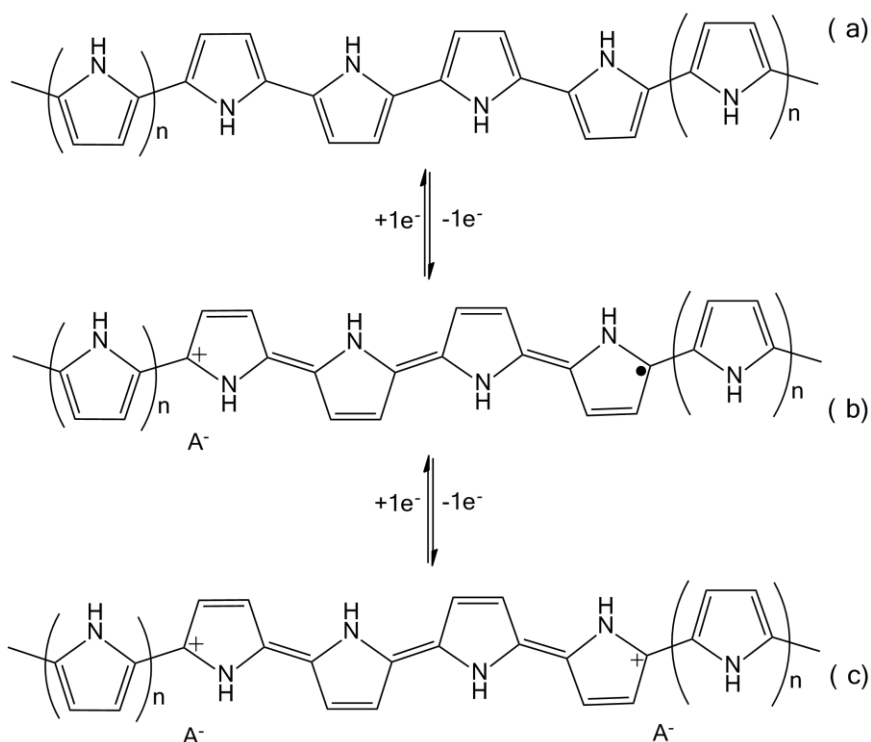


FIGURA 6. Formação das estruturas polarônicas (b) e bipolarônicas (c) do PPI durante os processos de oxidação e redução. Em (a) o PPI na sua forma neutra e/ou reduzida (estrutura benzóide) em (b) e (c) as formas oxidadas (estruturas quinóides). (A⁻) representa o contra-ânion inserido na matriz polimérica durante os processos de oxidação e redução para estabilização das cargas.

Quando o PPI é obtido com altos níveis de dopagem, ocorre uma sobreposição dos estados bipolarônicos que resulta na formação de pequenas bandas de energia permitidas no *band gap* (**FIGURA 5(c)**)¹¹. Esses resultados foram comprovados experimentalmente por ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e indicaram a presença de spin $1/2$ em baixos níveis de dopagem do PPI e um pico de energia em 1,4 eV, que é atribuído a energia de formação do estado polarônico. Enquanto que para níveis moderados de dopagem apresentam spin nulo, além de apresentar duas bandas de absorção em 1,0 e 2,7 eV atribuídos às duas bandas bipolarônicas presentes na região do *gap*¹¹.

A determinação do nível de dopagem do PPI pode ser realizada por diferentes técnicas espectroscópicas, como a espectroscopia na região do ultravioleta - visível (UV-VIS), espectroscopia Raman, espectroscopia fotoeletrônica de Raios-X (XPS) e EPR^{9, 11-14}. A deconvolução da banda atribuída ao nitrogênio em um espectro de XPS, por exemplo, apresenta três componentes característicos dos diferentes estados de oxidação do PPI em torno de 399, 400 e 402 eV, que são atribuídos ao nitrogênio neutro dos anéis de PI e aos estados polarônicos e bipolarônicos, respectivamente¹². Fermin e colaboradores estudaram as mudanças na absorbância do PPI durante a oxidação anódica na presença de diferentes eletrólitos por experimentos de espectroeletroquímica¹⁴. A deconvolução do espectro de UV-VIS entre 300 e 900 nm evidencia a presença de quatro transições eletrônicas em 320 e 425 nm (associadas ao estado neutro do PPI) e em 542 e 842 nm (atribuídas aos estados oxidados). As duas primeiras devido à presença de segmentos aromáticos e quinóides do PPI e as duas últimas associadas aos transportadores de carga (estruturas polarônicas e bipolarônicas)¹⁴.

De maneira geral, a condutividade e eletroatividade do PPI é dependente da presença dos transportadores de carga, que podem ser controlados pelo nível de dopagem do polímero. Por isso, diferentes estratégias de síntese são empregadas a fim de obter materiais com elevado desempenho, seja pela eletropolimerização controlada por potencial ou carga, ou *via* síntese química, utilizando moldes para obtenção de arquiteturas específicas, tais como, nanofibras, nanotubos e nanofios, que serão descritas mais detalhadamente adiante.

1.1.2 Mecanismo e cinética de polimerização do PPI

Embora a pesquisa envolvendo o PPI vem de muitos anos, algumas lacunas quanto ao processo de eletropolimerização ainda geram controvérsias, principalmente no que diz respeito às etapas de propagação. Isso se deve à dificuldade em acompanhar o crescimento do polímero *in situ*, ou seja, na interface eletrodo / solução. E também porque a variação nas condições de síntese induz a formação do PPI com propriedades diferentes, devido às diferenças no processo de polimerização.

É conhecido que o processo de nucleação e consequente crescimento na superfície do eletrodo depende do grau de saturação de oligômeros na interface eletrodo / solução, isto é, a nucleação é determinada pela solubilidade dos oligômeros presentes nesta interface. Quando o crescimento dos oligômeros atinge um comprimento de cadeia crítico, eles se tornam insolúveis na solução, ocorrendo a precipitação sobre a superfície do eletrodo, que origina os núcleos de crescimento do filme polimérico^{15, 16}. O processo de nucleação e crescimento pode ocorrer de duas formas distintas: i) quando o crescimento do núcleo está confinado no plano x-y sobre a superfície do eletrodo, a nucleação e crescimento são denominados 2D (em duas dimensões); ii) quando o crescimento tem a forma de hemi-esferas ou cones, o processo é denominado 3D (em três dimensões)^{17, 18}.

Licona-Sánchez e colaboradores descreveram uma análise cinética para a síntese eletroquímica do PPI dopado com íons sulfato. Neste estudo foi observado que a eletropolimerização envolve dois processos concomitantes: (a) nucleação do tipo 3D e o crescimento limitado por difusão e (b) oxidação dos monômeros de PI sobre a superfície recém-crescida de PPI. Esses processos são afetados pela quantidade de íons sulfatos presentes na solução de síntese, o que resulta em materiais com diferentes morfologias e condutividade¹⁷.

A **EQUAÇÃO 1** descreve os processos de nucleação e crescimento descritos acima:

$$J_{total}(t) = (P_1 + P_4 t^{-1/2}) \left(1 - \exp \left\{ -P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right] \right\} \right) \quad \text{EQUAÇÃO 1}$$

Em que

$$P_1 = \left(\frac{2c_0 M}{\pi \rho} \right)^{1/2} z_{PO} F k_{PO} \quad P_2 = N_0 \pi k' D \quad P_3 = A \quad P_4 = \frac{z F D^{1/2} c_0}{\pi^{1/2}}$$

com $k' = (8\pi c_0 / \rho')^{1/2}$, parâmetro adimensional relacionado com as condições de síntese. Abaixo, estão descritos os parâmetros envolvidos na **EQUAÇÃO 1**

c_0	Concentração de pirrol
F	Constante de Faraday
ρ	Densidade de depósito
ρ'	Densidade do pirrol
M	Massa molar
$Z_{PO}F$	Carga molar transferida durante o processo de oxidação do pirrol
k_{PO}	Constante de velocidade para a oxidação do pirrol sobre a superfície do polipirrol
D	Coeficiente de difusão
A	Velocidade de nucleação
N_0	Número de sítios ativos disponíveis para nucleação na superfície do eletrodo
$J_{total}(t)$	$J_{3D}(t) + J_{PO}(t)$

Utilizando essa equação para ajustes não lineares das curvas de eletropolimerização, os autores determinaram a velocidade de nucleação do PI sobre a superfície do eletrodo (A), o coeficiente de difusão do monômero (D) e a densidade de sítios ativos disponíveis para a nucleação (N_0)¹⁷. Parâmetros como k_{PO} não foram definidos, pois segundo os autores é difícil determinar com precisão a massa molar do polímero depositado sobre o eletrodo. Contudo, o desenvolvimento dessa equação, baseado inicialmente em reações para deposição de íons metálicos sobre a superfície de eletrodos, propicia um conhecimento mais completo do comportamento cinético da eletrodeposição do PPI por método potencioestático¹⁸.

É importante ressaltar que a densidade de corrente total, resumidamente descrita como J_{total} , além dos parâmetros físicos descritos, podem incluir também a contribuição da oxidação do PPI, que ocorre em potenciais menores que o potencial de oxidação do monômero, portanto, imediatamente após ser formado, o polímero é oxidado. Ainda foi observado que a velocidade de nucleação não sofre alteração com a variação da concentração de contra-ânion utilizado, apenas a densidade de

sítios ativos disponíveis para polimerização é alterada¹⁷. Essas considerações estão de acordo com um dos primeiros mecanismos de eletropolimerização para o PPI, proposto por Diaz e colaboradores (**FIGURA 7**)¹⁹.

De uma forma geral, o mecanismo de eletropolimerização do PI consiste na formação de radicais de PI ($(C_4H_5N)^{+•}$), através da oxidação dos monômeros na superfície do eletrodo (**FIGURA 7 (a)**). A formação desse radical pode ocorrer tanto nas posições α (2,5) ou β (3,4) do anel pirrólico, sendo que a posição α é favorecida^{20, 21}. Em seguida, o acoplamento entre os radicais de PI ocorre por reações químicas com a perda de dois prótons para re-estabelecer a aromaticidade dos anéis (**FIGURA 7 (b-c)**). O dímero de PI pode ser re-oxidado e se combinar com outro cátion radical de PI (**FIGURA 7 (d-e)**). A reação de polimerização do PI, ocorre pela repetição dos processos de oxidação / acoplamento / desprotonação, originando oligômeros na interface eletrodo / solução (**FIGURA 7(a-g)**). Quando a densidade de oligômeros é alta o suficiente para que ocorra a precipitação, há a deposição desses oligômeros na superfície do eletrodo, gerando a formação de sítios ativos para o crescimento do polímero. O crescimento da cadeia polimérica ocorre pelo mesmo processo: oxidação / acoplamento / desprotonação, no entanto, esta etapa ocorre na superfície do eletrodo (**FIGURA 7(h)**)¹⁹.

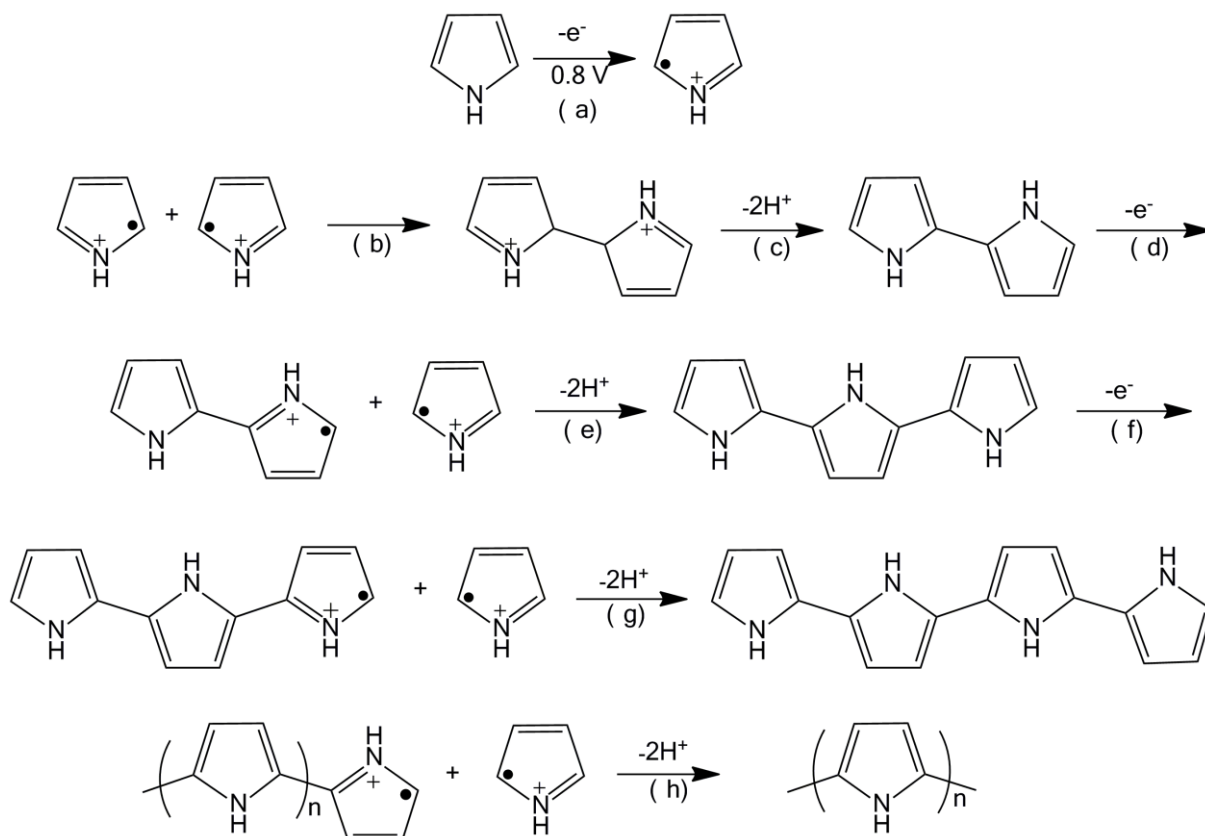


FIGURA 7. Mecanismo de eletropolimerização proposto por Diaz e colaboradores. Adaptado de ¹⁹.

Para o processo de síntese química do PPI existem algumas propostas diferentes quanto ao mecanismo de polimerização do PI, no entanto, a maioria sugere a formação de cátion radical e a propagação da reação de polimerização, similar à eletropolimerização (**FIGURA 7**) ^{22, 23}.

Indiferente do tipo de síntese usado para obtenção do PPI, as condições reacionais irão influenciar tanto na cinética da reação quanto nas propriedades finais do material obtido. A presença de dopantes durante a síntese é capaz de aprimorar algumas de suas propriedades químicas e físicas. Dentre os surfactantes comumente utilizados estão, dodecilbenzenosulfonato de sódio (NaDBS) ²⁴ e dodecil sulfato de sódio (NaDS) ²⁵.

O uso do NaDBS como dopante em filmes de PPI é amplamente difundido, pois pode melhorar as propriedades mecânicas e condutoras do PPI. O uso do NaDBS como dopante favorece a ordenação das cadeias poliméricas. Por ser uma molécula anfifílica, o NaDBS tem uma extremidade polar que interage com o polímero carregado e uma parte apolar compatível com a matriz neutra (no estado reduzido) ²⁶. Além disso, tem a propriedade de formar micelas que podem modificar

os processos de deposição na superfície do eletrodo, alterando as propriedades morfológicas e eletroquímicas do filme polimérico obtido^{25, 27}.

1.1.3 Estratégias de síntese: modulando as propriedades do PPI

As condições de síntese para a obtenção do PPI afetam diretamente suas propriedades, como o comportamento eletroquímico, a capacidade de armazenamento de carga e a resistência do filme. Tais efeitos podem ser relacionados à presença de diferentes níveis de oxidação do PPI, bem como à diferentes morfologias.

Nesse sentido, uma série de trabalhos vem sendo reportados buscando investigar os efeitos das condições de síntese no material final, por exemplo, o dopante utilizado, o método de polimerização empregado (química ou eletroquimicamente), o eletrólito de suporte, a formação de compósitos, entre outros²⁸⁻³⁰.

A síntese do PPI via eletropolimerização pode ocorrer tanto por processos potencioestáticos (PS), galvanostáticos (GS) ou potenciodinâmicos (PD), possibilitando a formação de filmes finos do polímero sobre a superfície do eletrodo³¹. Características intrínsecas do material, como a estrutura, a morfologia e a condutividade, são extremamente dependentes das condições reacionais empregadas (substrato, eletrólito de suporte e o potencial de oxidação).

Dubal e colaboradores, reportaram a formação de PPI com diferentes morfologias (*nanobelts*, *nanobrick* e *nanosheets*), através da simples variação na velocidade de varredura para a eletrodeposição dos filmes de PPI sobre aço inoxidável³². Quando altas velocidades de varredura (200 mV s^{-1}) são aplicadas para a deposição de PPI, a morfologia em forma de nanofolhas (*nanosheets*) de elevada porosidade, contribui para o aumento na capacidade de armazenamento de cargas do material em comparação com as outras estruturas, que pode ser atribuída à facilidade de intercalação de íons durante os processos de oxidação / redução e também a diminuição da resistência interna dos materiais (**FIGURA 8**)³².

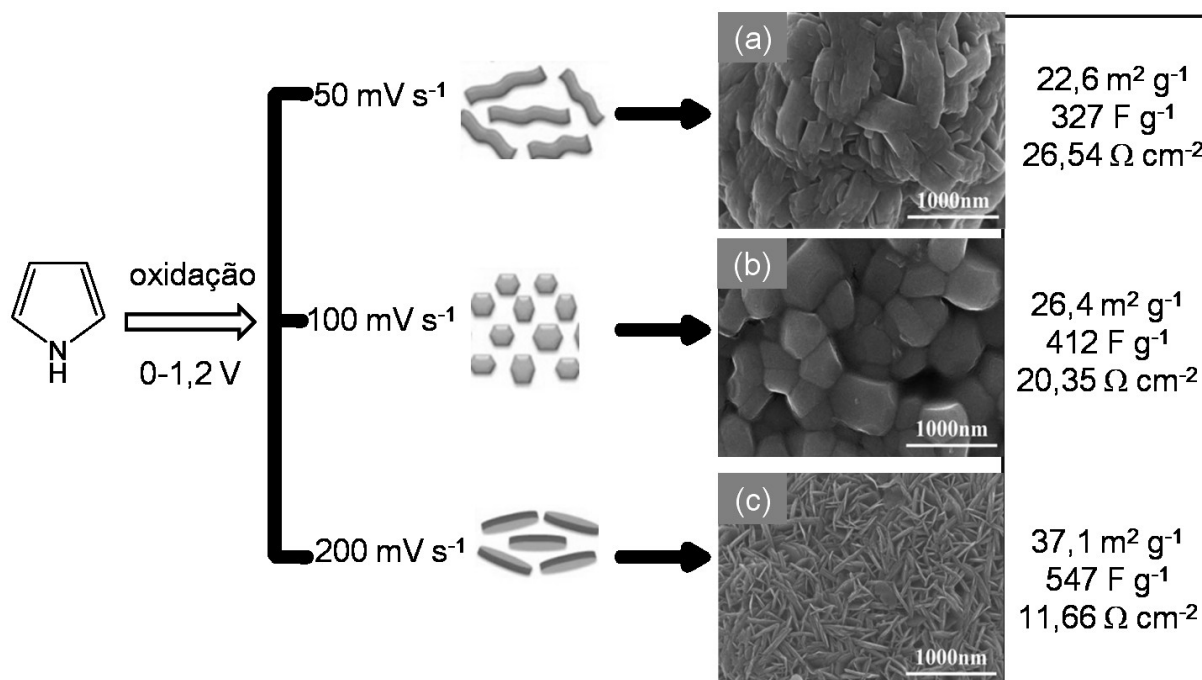


FIGURA 8. Formação de diferentes morfologias do PPI eletrodepositado sobre aço inoxidável pelo método PD. A variação na velocidade de varredura para a deposição resulta em materiais com diferentes morfologias (a) "nanobelts" (b) "nanobricks" e (c) "nanosheets". Adaptado com permissão da *Royal Society of Chemistry* ³².

A síntese do PPI na presença de surfactantes é um método que altera as propriedades condutoras e morfológicas do polímero. No trabalho de Das e colaboradores³³, a eletropolimerização do PPI foi realizada na presença de surfactantes aromáticos e alifáticos, levando à formação de estruturas compactadas, ramificadas ou na forma de dendrímeros (**FIGURA 9**). Além disso, foi observado que a variação no comprimento da conjugação π , resulta na formação de materiais com diferentes condutividades. O PPI obtido na presença de brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) apresenta estrutura mais compacta e com menor valor de condutividade. Segundo os autores, isso ocorre porque o CTAB forma complexos com as estruturas de PPI recém formadas, inibindo seu crescimento e consequentemente, reduzindo o comprimento de conjugação das cadeias poliméricas. Por outro lado, a presença do NaDS favorece a protonação do PPI que induz o aumento do comprimento da conjugação, resultando no aumento da condutividade do polímero ³³.

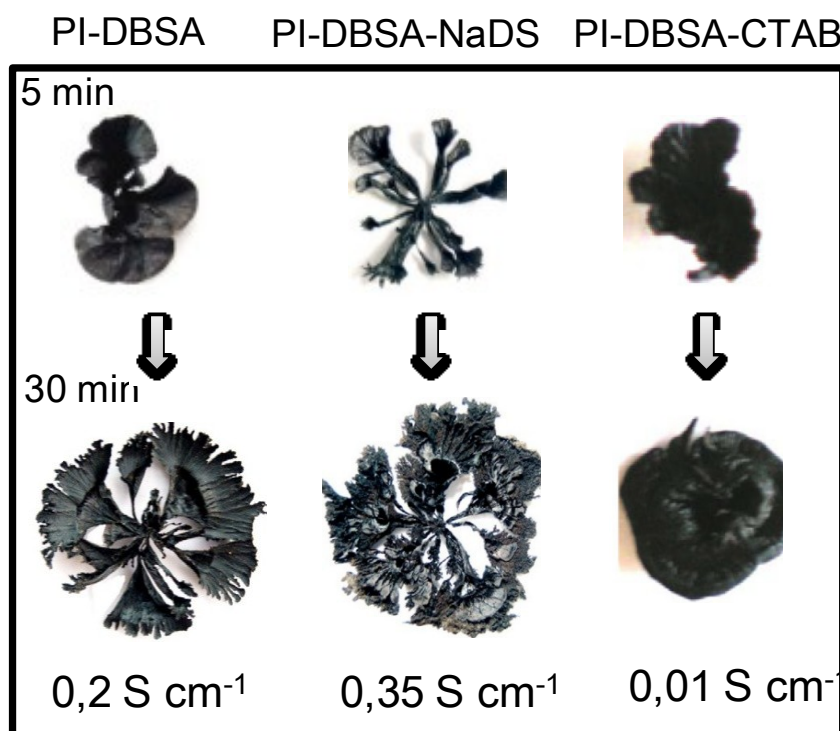


FIGURA 9. Microfotografias de PPI obtido na presença de surfactantes aromáticos e alifáticos. Adaptado com autorização da *Elsevier*³³.

Vários métodos de síntese tem sido desenvolvidos para a obtenção de estruturas de PPI orientadas, como, nanofios, nanotubos e nanofibras,³⁴ incluindo métodos utilizando meio micelar, membranas como suporte para crescimento do polímero ou suportes autodegradáveis, tanto por síntese química ou eletroquímica³⁵. Entre as vantagens na obtenção de estruturas poliméricas unidimensionais, destaca-se o aumento na condutividade elétrica e a melhora nas propriedades mecânicas, ópticas e eletroquímicas. Essas vantagens podem ser associadas ao aumento da razão área / volume com a redução significativa do tamanho em uma dimensão e também aos efeitos de confinamento quântico³⁵.

A efeito da natureza e da concentração do eletrólito de suporte foram investigadas durante a eletrossíntese de nanotubos de PPI (PPI-NTs), utilizando membrana de policarbonato como suporte para o crescimento do polímero³⁶. Os autores observaram que o tempo de deposição e o diâmetro dos nanotubos são influenciados pela natureza do contra-ânion, isto é, ânions pequenos (ClO_4^-), contribuem para a diminuição do tamanho dos poros em relação aos ânions com tamanho maior (dodecilsulfato e toluenosulfonato) associado às limitações no transporte de massa no interior da membrana porosa. Além disso, foi observado que a condutividade aumenta com a diminuição do diâmetro dos nanotubos, o que pode

ser relacionado ao aumento do comprimento da conjugação π , que foi verificado ser maior nos materiais com diâmetro menor³⁶.

Uma das desvantagens na utilização de moldes está na necessidade de dissolução da membrana de suporte ao final da reação. Dessa forma, uma alternativa é a utilização de moldes autodegradáveis. Yang e colaboradores reportaram a síntese de PPI-NTs em uma única etapa utilizando um complexo entre alaranjado de metila (AM) e FeCl_3 como molde da reação. O complexo AM- FeCl_3 possui uma estrutura nano-ordenada que serve de modelo para crescimento ordenado dos nanotubos e o próprio FeCl_3 complexado atua como agente oxidante para polimerização do PPI³⁷.

Na **FIGURA 10** estão apresentadas as imagens de MEV e MET dos PPI-NTs obtidos pela síntese eletroquímica, utilizando membrana porosa como molde de crescimento dos nanotubos e a síntese usando o complexo AM- FeCl_3 autodegradável. De acordo com as imagens, podemos verificar que ambos métodos de síntese resultam em materiais bem orientados, sem a formação de agregados e porosos.

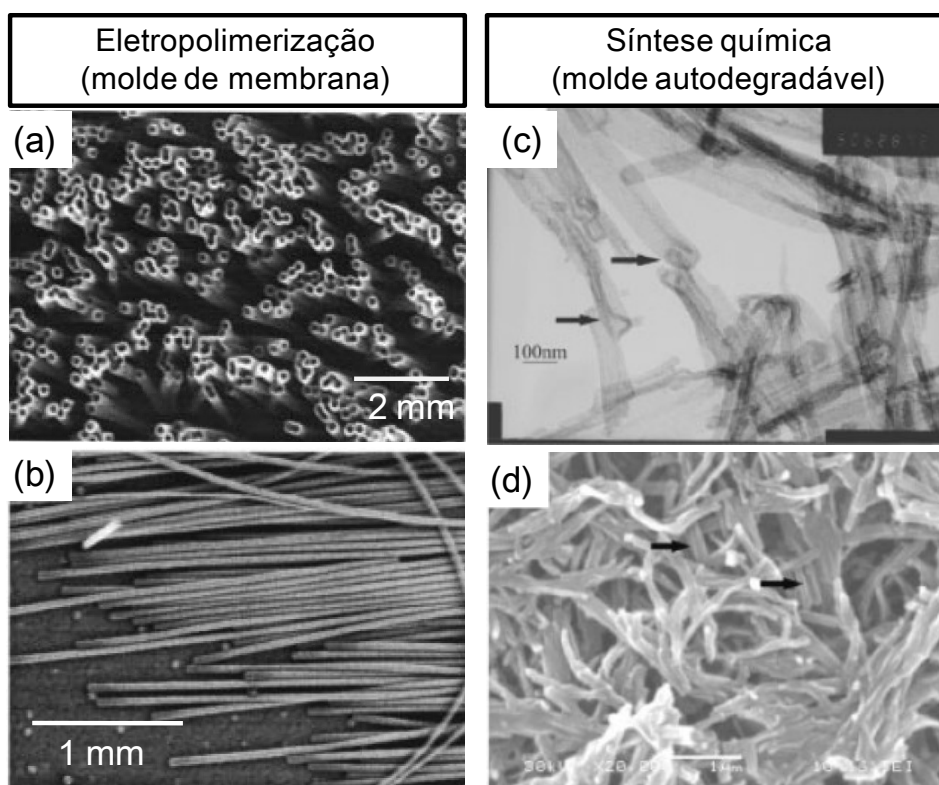


FIGURA 10. Imagens de FE-MEV de nanotubos de PPI obtidos via eletropolimerização utilizando membranas de policarbonato como suporte para crescimento dos nanotubos (a e b). Imagens de MET (c) e MEV (d) dos nanotubos de PPI obtidos utilizando o complexo de alaranjado de metila e FeCl_3 , autodegradável. (a e b) adaptado com permissão de *American Chemical Society*³⁶ e (c e d) adaptado com permissão de *John Wiley and Sons*³⁷.

Outra alternativa utilizada para melhorar as propriedades do PPI é a síntese de compósitos, seja pela combinação com espécies orgânicas ou inorgânicas³⁸. Dentre as inúmeras possibilidades de formação de compósitos com PPI podemos citar a combinação com nanopartículas de ouro (AuNPs)³⁹, azul da Prússia⁴⁰, polímeros naturais⁴¹, nanotubos de carbono (NTCs)⁴², grafeno (GR)⁴³ e metais de transição (Ru, Ti, Mn, Ag)⁴⁴⁻⁴⁷, entre outros. Esses materiais também podem ser combinados em estruturas ordenadas, por exemplo, estruturas do tipo *core-shell* (do inglês: *core* = núcleo, *shell* = casca)⁴⁸.

Li e colaboradores combinaram NTCs / PPI / MnO₂ em uma estrutura *core-shell* dupla, isto é, o PPI foi eletropolimerizado sobre os NTCs, em seguida esse material do tipo *core-shell* foi submetido à síntese hidrotérmica para recobrimento com MnO₂, conforme esquema apresentado na **FIGURA 11(a)**⁴⁹.

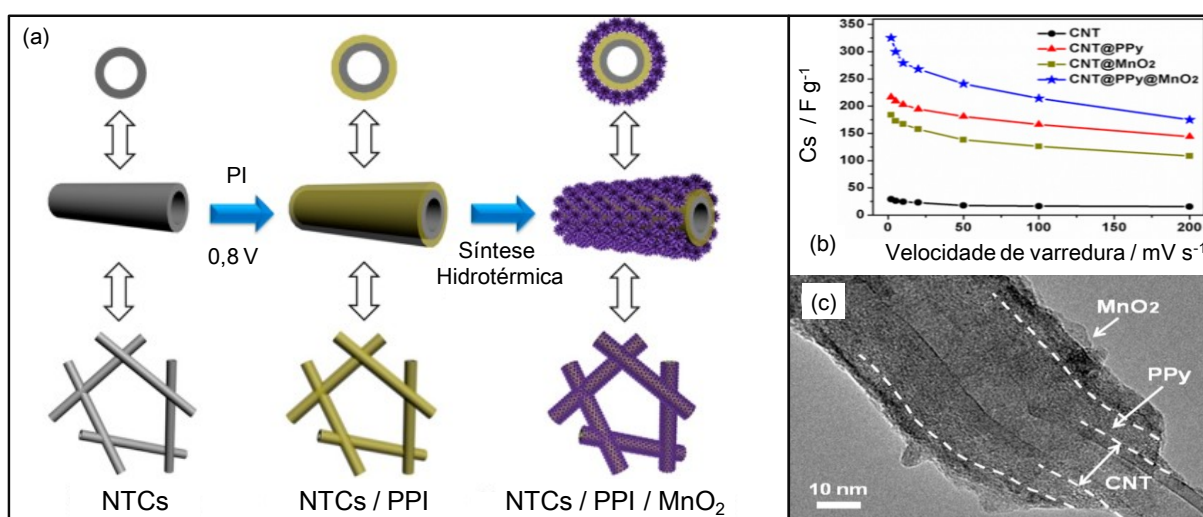


FIGURA 11. (a) Esquema da formação de compósito de NTCs / PPI / MnO₂ em uma estrutura *core-shell* dupla. Em (b) está apresentada a variação da capacitância específica em relação a velocidade de varredura e em (c) as imagens de MET mostrando o completo recobrimento dos NTCs por PPI e MnO₂. Adaptado com permissão de *American Chemical Society*⁴⁹.

As imagens de MET (**FIGURA 11(c)**) mostram que os NTCs foram completamente recobertos pelo PPI e MnO₂ formando uma estrutura *core-shell* dupla. Além disso, o compósito NTCs / PPI / MnO₂ apresentou capacitância específica superior em relação as outras combinações do mesmo material (NTCs / PPI e NTCs / MnO₂), que pode ser atribuída ao sinergismo entre a combinação das propriedades pseudocapacitivas do PPI e MnO₂ com a estrutura altamente porosa dos NTCs (**FIGURA 11(b)**)⁴⁹.

Outra abordagem para a modificação das propriedades do PPI pode ser realizada pela adição de um segundo monômero na solução de síntese, levando à formação de copolímeros. A eletrossíntese de copolímeros entre PPI e polifenileno (PF) foi realizada por método PD e a deposição dos monômeros ocorre simultaneamente⁵⁰. Segundo os autores, a deposição simultânea de PPI e PF ocorre facilmente em comparação com a formação dos polímeros individuais e apresentam um comportamento eletroquímico diferente. Ainda, as propriedades ópticas do copolímero apresentaram boa reversibilidade de transições de cores, os filmes são mais escuros, uniformes e rugosos (verificado por AFM), em comparação com os polímeros individuais, sugerindo a formação do copolímero⁵⁰.

Copolímeros entre PI e pirrol-3-ácido carboxílico (PI-AC) foram sintetizados utilizando membranas como molde para formação de estruturas tubulares e FeCl_3 como agente oxidante (**FIGURA 12**)⁵¹. A presença do substituinte (ácido carboxílico) no monômero, permite a funcionalização do copolímero com diferentes moléculas, neste caso, após a formação do copolímero, o material foi funcionalizado com o ácido 2-aminoetanossulfônico (Taurina) (**FIGURA 12**). A presença dos grupos sulfonatos ancorados no copolímero, facilita o processo de troca iônica do material⁵¹.

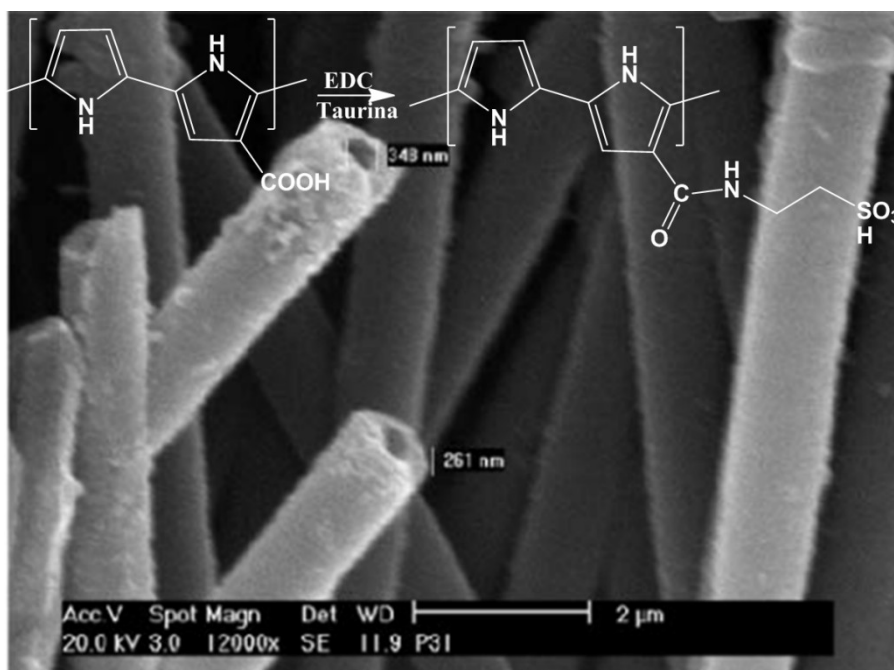


FIGURA 12. Imagem de MEV da estrutura tubular obtida do copolímero depois da dissolução da membrana usada como suporte. Inserido na figura o esquema da imobilização da Taurina no copolímero de PPI-PPIAC. Adaptado com permissão de *Elsevier*⁵¹.

1.2 Formação de compósitos entre PPI, IMZ e Ni(OH)₂

Dentre as inúmeras estratégias de síntese utilizadas para modificar as propriedades do PPI, talvez a melhor forma de se obter materiais com elevado desempenho seja a formação de compósitos e assim obter um sinergismo de suas propriedades, combinando as características específicas de cada um.

As moléculas de PI e IMZ são estruturalmente similares (**FIGURA 2**). No entanto, o comportamento químico e as propriedades dessas duas moléculas apresentam grandes diferenças. O PI é considerado um ácido ($pK_a^{+NH} -4$), enquanto que a presença de um segundo nitrogênio no IMZ o torna uma base, com pK_a^{+NH} em torno de 7,0⁵². A grande diferença entre o pK_a do PI e do IMZ pode ser explicada devido ao fato do PI apresentar apenas um nitrogênio com elétrons desemparelhados que contribuem para a aromaticidade do anel, enquanto que no IMZ estão presentes dois nitrogênios, logo um dos pares de elétrons contribui para a aromaticidade e o outro pode ionizar⁵².

Assim, o PI só é protonado em meio fortemente ácido e quando isso ocorre, a protonação acontece no carbono e não no nitrogênio. Além disso, uma molécula de PI protonada reage com outra molécula de PI, iniciando a reação de polimerização. No IMZ a presença de dois nitrogênios permite que os pares de elétrons deslocalizados contribuam para a aromaticidade e ao mesmo tempo permite a protonação formando o íon imidazólio, que é estável devido à deslocalização da carga sobre os dois nitrogênios. Isso explica a multifuncionalidade do IMZ nos sistemas biológicos, pois por possuir um pK_a próximo a neutralidade, consegue atuar como uma base, quando está desprotonado e como um ácido, quando está protonado⁶.

Devido às características distintas do PI e do IMZ, espera-se que a polimerização do IMZ seja diferente da observada para o PI e de fato é. Até o momento, apenas um trabalho sobre a polimerização química e eletroquímica do IMZ foi publicado⁵³. Nesse trabalho, a eletropolimerização do IMZ foi realizada em acetonitrila com aplicação de potencial extremamente alto (2,8 V vs Ag/AgCl/ Cl^-_{sat}) em comparação ao potencial de oxidação do PI (em torno de 0,8 V vs Ag/AgCl/ Cl^-_{sat}). Além disso, a caracterização do poliimidazol (PIMZ) realizada por ressonância magnética nuclear (RMN) e espectroscopia de massa por dessorção a laser (EMDL)

indicou que a polimerização do IMZ ocorre pelos átomos de nitrogênio, conforme apresentado no **FIGURA 13**.

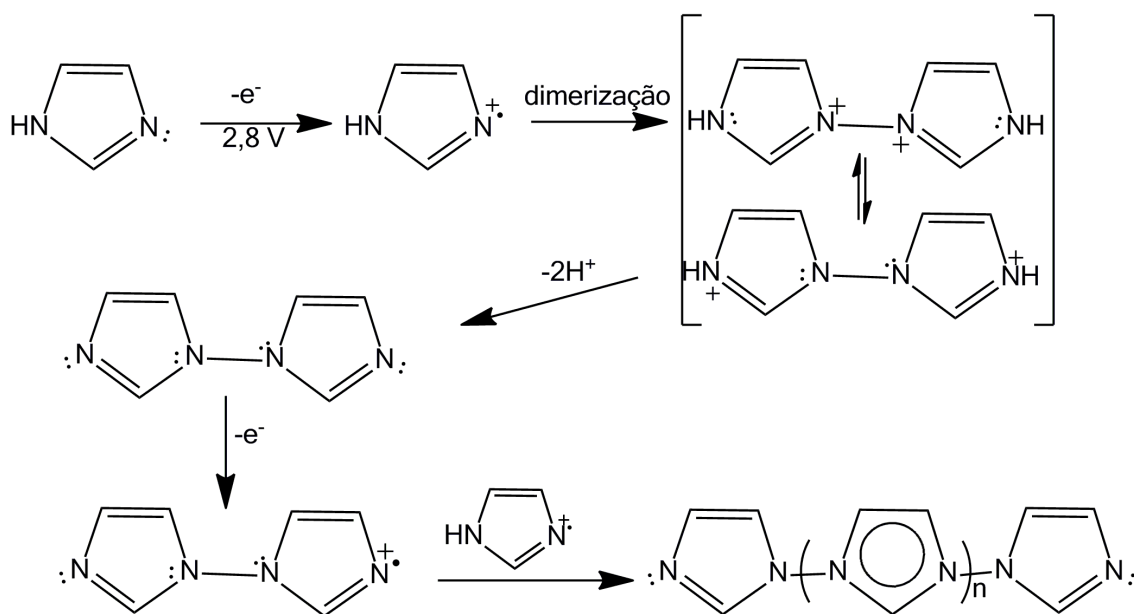


FIGURA 13. Eletropolimerização do IMZ em acetonitrila. Adaptado de⁵³.

Entretanto, a polimerização do IMZ pelos nitrogênios pode se tornar um problema quando se pensa na aplicação do material como possível catalisador das reações de quebra dos ésteres de fosfato, visto que os nitrogênios estão diretamente envolvidos nas reações catalíticas envolvendo o IMZ, como será descrito adiante⁶.

Além da funcionalidade do IMZ em inúmeras reações nos sistemas biológicos, essa molécula foi utilizada como inibidor da reação de polimerização do EDOT, descrito no trabalho de Huang e colaboradores⁵⁴. Neste estudo a síntese do PEDOT foi realizada na presença de diferentes quantidades de IMZ, usando como oxidante o toluenosulfonato de ferro (FeTOS). Segundo os autores a presença de IMZ na solução diminui as colisões efetivas entre o EDOT e o agente oxidante, reduzindo a reatividade do sistema. Além disso, a adição de IMZ aumenta o pH do meio reacional, diminuindo a capacidade oxidante do FeTOS. O efeito inibidor do IMZ resulta na formação de estruturas mais organizadas de PEDOT e melhoram a condutividade do polímero. O PEDOT obtido na presença de IMZ apresentou um aumento na sua capacidade de armazenamento de carga de 57 F g⁻¹ para 124 F g⁻¹, na ausência e na presença de IMZ, respectivamente⁵⁴.

Diante do exposto, uma das propostas deste trabalho é sintetizar copolímeros entre PI e IMZ mantendo livre os nitrogênios da molécula de IMZ para possíveis aplicações nas reações com derivados de ésteres de fosfato. Além disso, também é foco estudar a influência do IMZ no mecanismo de polimerização do PPI e como a presença dessa molécula pode afetar as propriedades estruturais, morfológicas e pseudocapacitivas do material.

Uma outra vertente desse trabalho é a síntese de materiais híbridos derivados de PPI e Ni(OH)_2 . O desenvolvimento de eletrodos baseados nas propriedades pseudocapacitivas dos polímeros condutores é de grande interesse na construção de dispositivos de armazenamento de energia. No entanto, o valor de capacitância específica do PPI puro não é muito elevado para as aplicações comerciais⁵⁵. Desse modo, a combinação do PPI com hidróxidos derivados de metais de transição, como o Ni(OH)_2 é uma alternativa interessante para aumentar a capacidade de armazenamento de carga desses compósitos, devido à combinação das propriedades pseudocapacitivas do primeiro, aliadas à capacidade de armazenamento de carga resultante das reações redox do segundo⁴⁴.

Uma das grandes vantagens no desenvolvimento de materiais baseados em Ni(OH)_2 está no excelente comportamento eletroquímico, apresentando um processo de oxidação / redução bem definido, atribuído ao par redox $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{OH})_2 / \text{Ni}^{\text{III}}\text{OOH}$ ⁸. Devido às suas propriedades eletroquímicas, o Ni(OH)_2 pode ser usado em inúmeras aplicações, que incluem a eletrocatalise⁵⁶, baterias secundárias⁵⁷, supercapacitores⁵⁸ e dispositivos eletrocromáticos⁷.

Estruturalmente o Ni(OH)_2 pode ser obtido na forma de dois polímeros distintos, o α - e o β - Ni(OH)_2 , caracterizados pela sua orientação cristalográfica. O β - Ni(OH)_2 apresenta uma estrutura mais organizada em relação ao seu polímero α - Ni(OH)_2 e é usualmente utilizado para aplicações em baterias secundárias. O α - Ni(OH)_2 por apresentar maior desordem estrutural e espaço interlamelar, possui melhores propriedades eletroquímicas comparados à forma β , pois os sítios ativos ficam mais expostos facilitando os processos de difusão iônica⁸. Além das condições controladas de síntese para obtenção de uma ou outra fase do Ni(OH)_2 , a conversão entre as fases pode ocorrer durante longos processos de oxidação / redução ao qual o material é submetido. Na **FIGURA 14** está apresentada de forma resumida o diagrama de Bode com as diferentes fases do Ni(OH)_2 e a conversão entre elas.

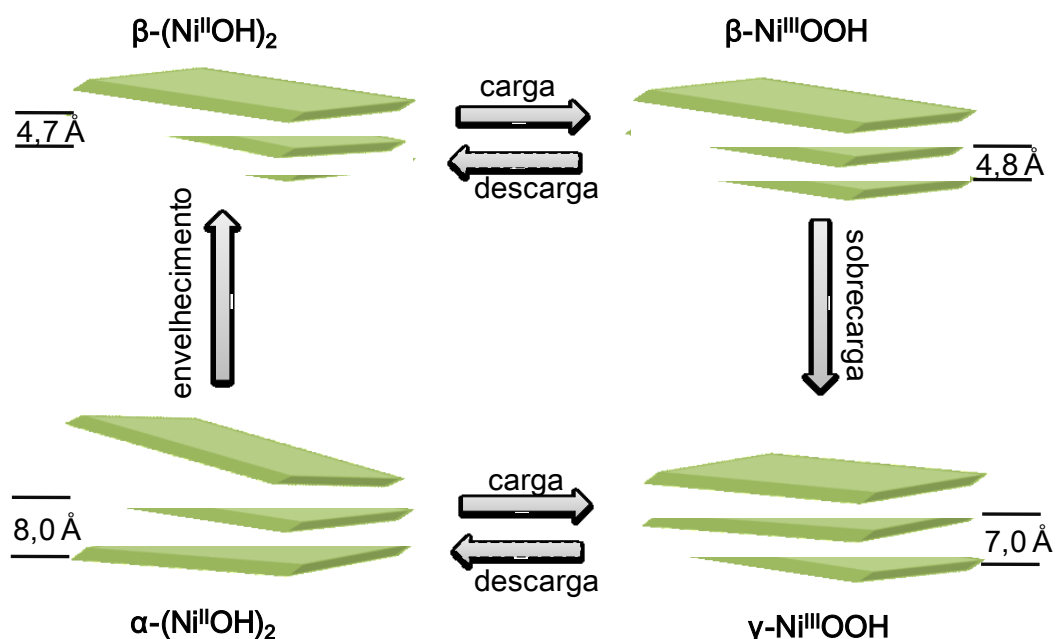


FIGURA 14. Diagrama resumido de Bode descrevendo as diferentes formas estruturais do Ni(OH)₂ e a interconversão entre elas.

Existem inúmeros métodos de síntese para obtenção do Ni(OH)₂, podendo ser obtido diretamente pela eletrodeposição de Ni metálico sobre a superfície de eletrodos em soluções contendo sais de Ni²⁺, seguido pela formação do hidróxido a partir da oxidação do Ni metálico para a formação de Ni(OH)₂ em soluções básicas. A precipitação química entre sais de Ni²⁺ com alguma base forte (KOH, NaOH, NH₄OH) também leva a formação de Ni(OH)₂ ou NiO. Além disso, diferentes metais de transição podem ser utilizados como aditivos na matriz inorgânica do Ni(OH)₂ a fim de diminuir alguns problemas apresentados por esses materiais, como a conversão entre as fases e o processo de carga limitado^{8, 56}.

A síntese hidrotérmica para obtenção do Ni(OH)₂ pode resultar na formação de estruturas tridimensionais bem organizadas. Através do controle rigoroso nas condições de síntese é possível controlar o tamanho dos cristais, bem como sua organização, favorecendo a formação da forma α ou β⁸. De maneira geral, a formação do β-Ni(OH)₂ é termodinamicamente favorecida por este método, entretanto, a utilização de agentes de intercalação na mistura reacional podem favorecer a formação da fase α-Ni(OH)₂⁸. Na **FIGURA 15** estão dispostas as imagens de MEV de algumas morfologias que podem ser obtidas utilizando esse método de síntese.

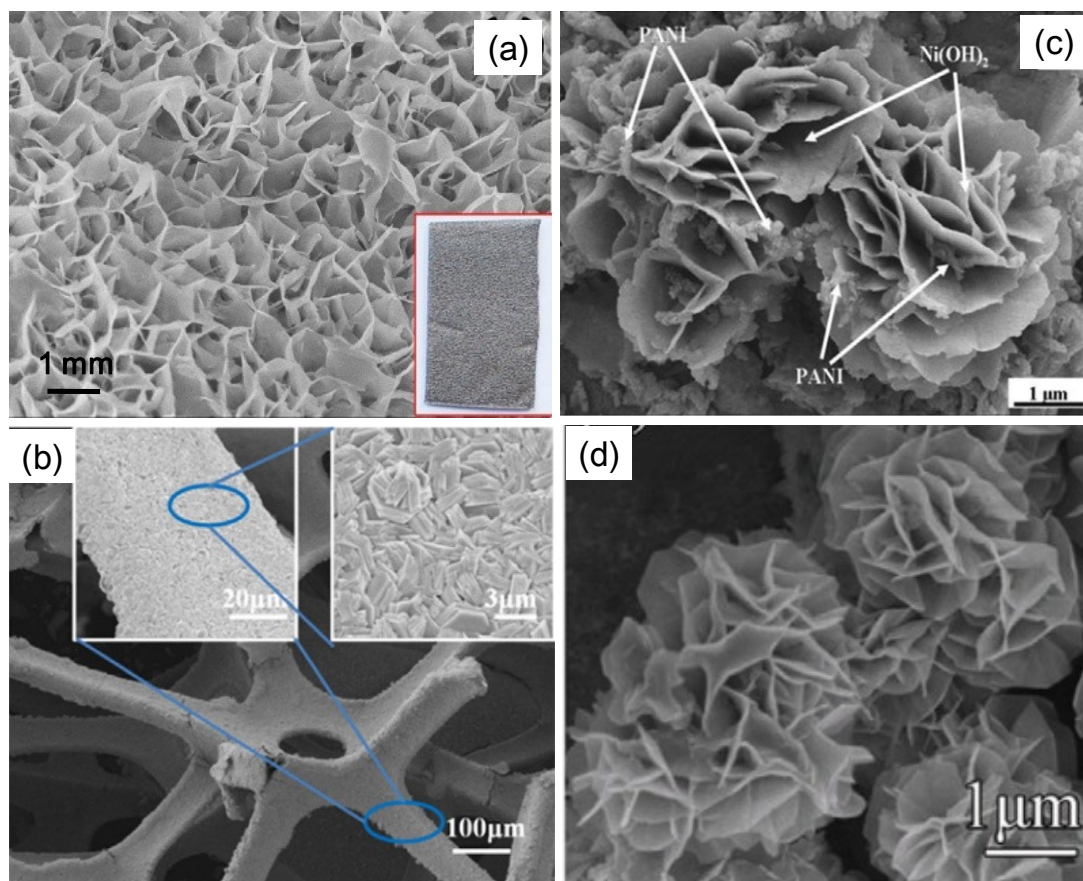


FIGURA 15. Imagens de MEV de eletrodos modificados com (a) compósitos de Ni(OH)_2 / carvão ativado,⁵⁹ (b) Ni(OH)_2 sobre eletrodo poroso de Ni,⁶⁰ (c) compósitos de PANI / $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$,⁶¹ (d) hidróxidos duplos lamelares de Ni^{2+} e Fe^{3+} .⁶² Adaptado com permissão de Elsevier (a-c) e Copyright©2011, IEEE (d).

A **FIGURA 15(a)** mostra as imagens de MEV da morfologia obtida na formação de compósitos entre Ni(OH)_2 e carvão ativado depositados sobre substrato de níquel poroso⁵⁹. Segundo os autores a presença do carvão ativado aumenta a estabilidade e a condutividade do material em comparação ao Ni(OH)_2 puro, proporcionando um aumento de 1,8 vezes na capacitância específica do material ($1,16 \text{ F cm}^{-2}$) e melhorando a estabilidade de 63 para 80 % após 1000 ciclos de carga e descarga⁵⁹.

Na imagem da **FIGURA 15(b)** está apresentada a morfologia do Ni(OH)_2 obtido por método hidrotérmico a partir da oxidação direta do Ni proveniente de eletrodos de Ni poroso em solução de NH_4NO_3 ⁶⁰. Embora o material tenha apresentado uma baixa estabilidade eletroquímica, cerca de 70,4 %, a facilidade de obtenção e a formação do material nano-estruturado resultaram em um bom

desempenho na capacidade de armazenamento de carga, em torno de $1,62 \text{ F cm}^{-2}$
60

Outra alternativa é a formação de compósitos com polímeros condutores reportado por Zhang e colaboradores (**FIGURA 15(c)**)⁶¹. A presença da PANI na síntese do Ni(OH)_2 atua como sítio de crescimento do hidróxido, favorecendo a formação da estrutura $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$, que é dependente da quantidade de polímero utilizada. O compósito formado por PANI / $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ apresentou um desempenho eletroquímico superior em comparação ao material PANI / $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, devido à facilidade de difusão iônica proporcionado pela maior exposição dos sítios ativos da fase α , além de apresentar maior estabilidade eletroquímica cerca de 80 e 61 % para os compósitos PANI / $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ e PANI / $\beta\text{-Ni(OH)}_2$, respectivamente⁶¹. O método de síntese hidrotérmico também permite sintetizar hidróxidos duplos lamelares, como é o caso dos materiais apresentados na **FIGURA 15(d)** constituídos por Ni^{2+} e Fe^{3+} , as características ferromagnéticas desses materiais possibilitam sua aplicação em sensores ou em catálise⁶².

A revisão apresentada mostra a potencialidade do Ni(OH)_2 e do PPI no desenvolvimento de materiais com capacidade de armazenar energia. Por isso, compósitos nano-estruturados do tipo *core-shell* foram sintetizados neste trabalho, sendo constituídos por um núcleo de PPI-NTs e recobertos com estruturas tridimensionais de Ni(OH)_2 , visando a aplicação em eletrodos armazenadores de energia.

1.3 Aplicações dos compósitos PPI / IMZ e PPI / Ni(OH)_2

1.3.1 Catálise de compostos organofosforados

O constante crescimento e desenvolvimento populacional estão diretamente ligados ao consumo de alimentos em esfera mundial, consequentemente gerando um aumento na produção agrícola, que por sua vez, estimula o uso de agrotóxicos causando impactos negativos na saúde da população e no meio ambiente.

No Brasil, o consumo de agrotóxicos e pesticidas está cada vez maior. Nos últimos 15 anos, o mercado mundial cresceu em 93 %, enquanto o mercado nacional cresceu 190 %, assumindo o posto de maior consumidor mundial de agrotóxicos, segundo dados publicados pela Agência Nacional de Vigilância

Sanitária (ANVISA) e do Observatório da Indústria dos Agrotóxicos da UFPR em 2012⁶³.

Os agrotóxicos que causam a maior preocupação são os inseticidas organofosforados e carbamatos, os piretróides, os fungicidas ditiocarbamatos e os herbicidas fenoxiacéticos, glifosato e paraquat⁶⁴.

Os compostos organofosforados (OP) são uma classe de compostos derivados do ácido fosfórico que apresentam a capacidade de inibir enzimas com atividades essenciais no sistema nervoso, podendo causar a morte. Além disso, seu uso indiscriminado está relacionado com efeitos carcinogênicos^{65, 66}.

Uma classe de substâncias que apresenta excelentes propriedades na degradação desses compostos são os derivados de IMZ. Estudos mostraram que o IMZ aumenta até 7500 vezes a reação de desfosforilação desses substratos em relação à hidrólise espontânea⁶. O pKa em torno de 7 do IMZ proporciona uma grande multifuncionalidade à essa molécula nas reações com ésteres de fosfato. Na **FIGURA 16** está apresentado um mecanismo geral da atuação do IMZ como catalisador básico **(a)**, nucleófilo **(b)** ou catalisador ácido **(c)** nas reações com ésteres de fosfato de acordo com as condições do meio reacional.

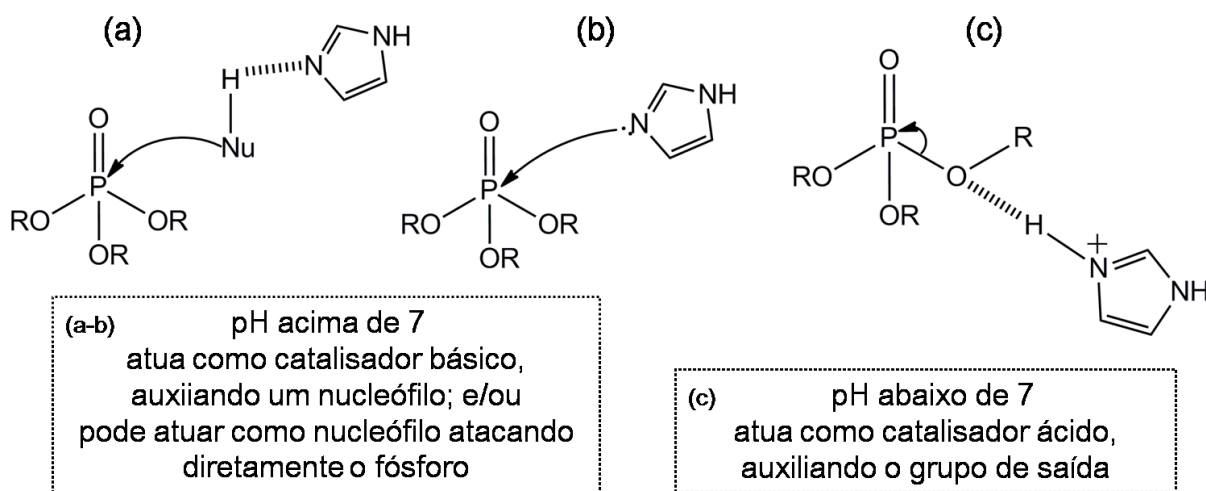


FIGURA 16. Mecanismo geral da multifuncionalidade do IMZ nas reações com ésteres de fosfato⁶⁷.

Uma abordagem recente utilizando IMZ e seus derivados é o desenvolvimento de copolímeros contendo unidades de IMZ que mimetizem os sítios enzimáticos promovendo a quebra dos organofosforados. Giusti e colaboradores desenvolveram um polímero contendo unidades de IMZ e grupos carboxilatos que

apresentou um efeito catalítico de $6,7 \times 10^5$ vezes maior que a hidrólise espontânea do 2,4-dinitrofenilfosfato (DEDNPP) ⁶⁸.

Embora o efeito catalítico e multifuncionalidade de derivados de IMZ nas reações com ésteres de fosfato seja excelente, a catálise homogênea possui como principal desvantagem a separação do catalisador após a reação. Nesse sentido, a catálise heterogênea é uma alternativa que apresenta algumas vantagens em relação ao uso de um catalisador homogêneo, como a facilidade na separação do catalisador, reuso do material catalítico e minimização de rejeitos ^{69, 70}.

Alguns pesquisadores reportaram bons resultados no que diz respeito ao incremento catalítico nas reações de quebra de ésteres de fosfato utilizando catalisadores heterogêneos. Dentre eles, destacamos o trabalho de Chang e colaboradores que monitoraram a reação de degradação do bis(nitrofenil)fosfato (BNPP), utilizando o nanocatalisador derivado de quitosana e íons Cu^{2+} , com o valor da constante catalítica de $5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ⁷¹. Orth e colaboradores reportaram a catálise da reação de hidrólise do DEDNPP utilizando óxido de grafeno funcionalizado com grupos tióis. Nesse trabalho, foi observado um incremento catalítico na ordem de 3×10^5 vezes em relação a reação espontânea ⁷².

Tendo em vista a necessidade da obtenção de materiais de baixo custo e processabilidade visando a degradação dos ésteres de fosfato, uma das aplicações dos materiais derivados de PPI / IMZ desenvolvidos neste trabalho é a sua avaliação como catalisador heterogêneo nas reações de hidrólise do DEDNPP.

1.3.2 Dispositivos de armazenamento de energia

O rápido crescimento da população humana e a consequente demanda por eletricidade, impulsionou a pesquisa de dispositivos de energia de alto desempenho com elevadas potência e densidade de corrente. Esses dispositivos devem cumprir outros requisitos importantes, como ser ambientalmente correto, sustentáveis e de baixo custo. Estes pontos são muito importantes para resolver as preocupações ambientais e proporcionar uma alternativa às fontes de energia atuais baseadas em carvão, gás natural e petróleo. Desta forma, a pesquisa no campo das energias renováveis tem sido o tema principal de vários trabalhos, dentre esses, as células combustíveis⁷³, baterias⁷⁴, supercapacitores⁷⁵ e células solares⁷⁶ são de longe os mais estudados. O diagrama de Ragone (**FIGURA 17**) fornece uma visão geral da

relação entre as densidades de energia e potência dos dispositivos de armazenamento de energia.

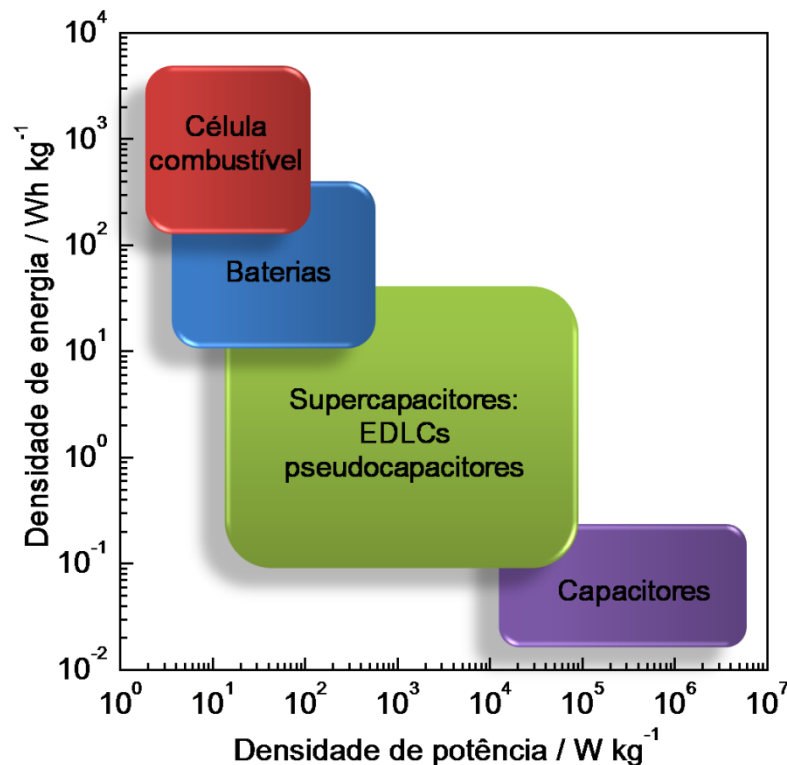


FIGURA 17. Diagrama de Ragone relacionando as densidades de energia e potência para os diferentes tipos de dispositivos de armazenamento de energia.

A partir do diagrama de Ragone é possível verificar que os capacitores possuem uma potência muito elevada, mas baixa quantidade de energia, ao contrário das baterias. Os supercapacitores são materiais com densidade de energia e potência situada entre esses dois extremos. A seguir, uma descrição mais detalhada será considerada sobre esse tema.

1.3.2.1 Supercapacitores

Supercapacitores ou capacitores eletroquímicos são dispositivos que combinam as funções dos capacitores e das baterias: uma alta potência e alta densidade de energia, respectivamente. Com base no material ativo, bem como no mecanismo de armazenamento de carga, eles podem ser divididos em duas categorias principais: capacitores eletroquímicos de dupla camada (do inglês, EDLCs) e os pseudocapacitores. A capacitância de um EDLC surge a partir da acumulação de cargas devido à adsorção rápida de íons na interface eletrodo / solução. Assim, o desempenho de um EDLC depende da área interfacial, da

rugosidade e da porosidade do material. Neste contexto, os materiais derivados de carbono, como os NTCs, grafeno e carvão ativado são amplamente empregados no desenvolvimento de EDLCs^{77, 78}.

A outra categoria são os pseudocapacitores, nos quais a capacitância é resultado principalmente do processo de transferência de carga na interface eletrodo / solução⁷⁷. Os materiais ativos mais utilizados são os óxidos / hidróxidos de metais de transição como MnO_2 ⁷⁹, NiO ⁸⁰, RuO_2 ⁸¹ e os polímeros condutores como PANI⁸² e PPI⁸³, que são de longe os mais estudados devido à alta capacitância específica teórica (cerca de 2000 F g^{-1} e 620 F g^{-1} , respectivamente), fácil preparação e exclusivo comportamento eletroquímico^{8, 84}. No entanto, a principal desvantagem destes materiais são a baixa condutividade apresentada por alguns óxidos de metais de transição, que afetam fortemente suas propriedades eletroquímicas e a vida útil dos eletrodos devido à degradação mecânica, ocasionada pelo inchaço e encolhimento do polímero conjugado, durante os processos de carga e descarga⁴². Portanto, a combinação entre esses materiais pode melhorar o desempenho dos eletrodos em termos de energia, potência e estabilidade do material.

A caracterização eletroquímica é fundamental para avaliar o desempenho dos supercapacitores. As principais técnicas empregadas são voltametria cíclica (VC), cronopotenciometria, também conhecida como curvas galvanostáticas de carga e descarga (CGCD) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). O parâmetro quantitativo relativo ao desempenho dos supercapacitores é a capacitância específica (C_s) e a capacidade de retenção da capacitância, que geralmente é calculada a partir de medições VC e CGCD. Na **FIGURA 18** estão demonstrados exemplos teóricos e reais do PPI, das técnicas VC e CGCD, cada uma delas tem suas vantagens na caracterização dos materiais e serão resumidamente descritas a seguir.

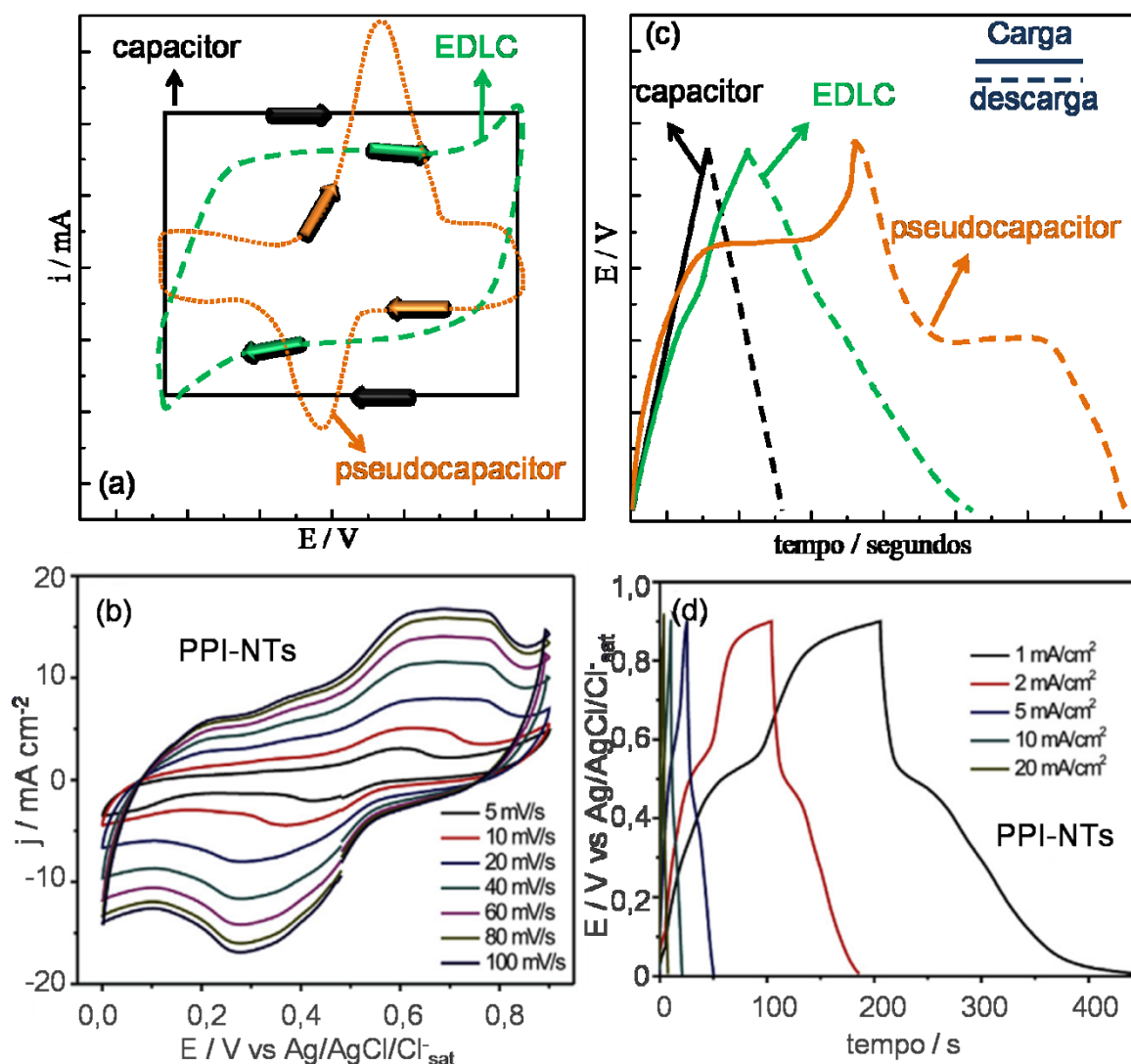


FIGURA 18. (a) Comportamento voltamétrico ideal de capacitores, EDLCs e pseudocapacitores. (c) comportamento ideal de CGCD de capacitores, EDLCs e pseudocapacitores. Adaptado de Kim e colaboradores.⁴⁶ (b) Voltamogramas dos eletrodos de PPI-NTs em diferentes velocidades de varredura e (d) Curvas galvanostáticas de carga e descarga dos eletrodos de PPI-NTs realizadas em H_2SO_4 1 mol L^{-1} . Adaptado com permissão da Elsevier⁸⁵.

Na **FIGURA 18(a)** está disposto um esquema do comportamento ideal dos capacitores, EDLCs e pseudocapacitores. Teoricamente, um capacitor ideal apresenta o formato da VC retangular, enquanto que nos EDLCs a estrutura porosa dos materiais resulta na deformação da forma retangular ideal. Nos pseudocapacitores é possível observar os processos de oxidação e redução bem definidos, resultado das reações faradaicas que ocorrem nesses materiais⁷⁷.

Na **FIGURA 18(b)** são mostrados os voltamogramas cíclicos de PPI-NTs obtidos em diferentes velocidades de varredura. É possível observar um processo de oxidação / redução bem definido, que é dependente da velocidade de varredura⁸⁵. A dependência da densidade de corrente em função da velocidade de

varredura indica um comportamento pseudocapacitivo⁷⁷. O deslocamento para maiores valores de energia dos potenciais de oxidação / redução, pode ser relacionado à resistência interna do filme, a qual se torna mais significativa com o aumento da velocidade, assim mais energia é necessária para completar esses processos⁷⁷.

A partir dos experimentos de VCs em diferentes velocidades de varredura, pode-se determinar a capacitância específica (C_N) dos materiais utilizando a **EQUAÇÃO 2**

$$C_N = \frac{1}{N\nu(V_c - V_a)} \int_{V_a}^{V_c} I(V) dV \quad \text{EQUAÇÃO 2}$$

na qual, ν é a velocidade de varredura, ($V_c - V_a$) o intervalo de potencial investigado, I é a corrente de resposta e N um fator de normalização que pode ser massa, área geométrica ou volume⁷⁷. Na maioria dos trabalhos, os resultados são normalizados em função da massa e será usado nesse trabalho, no entanto, quando filmes muito finos são estudados, o cálculo exato da massa torna-se muito difícil. Nestes casos, a normalização por área geométrica ou volume são realizados e tem a principal vantagem de fornecer um valor real sobre o tamanho do dispositivo. A outra maneira de calcular C_N pode ser realizada através de experimentos CGCDs, em que uma corrente constante é aplicada ao sistema e o tempo necessário para uma determinada variação de potencial é medido. O comportamento ideal de capacitores, EDLCs e pseudocapacitores está disposto na **FIGURA 18(c)**. Em um capacitor, o comportamento ideal é verificado por CGCDs completamente simétricas e lineares, assemelhando-se a um triângulo. Nos EDLCs, as CGCDs apresentam um pequeno desvio da linearidade e um comportamento menos simétrico. Entretanto, materiais com propriedades pseudocapacitivas apresentam comportamento assimétrico e não linear das curvas de carga e descarga, além do aumento no tempo necessário para a descarga completa, o que pode ser atribuído aos processos faradaicos que ocorrem na superfície do eletrodo⁷⁷. É importante mencionar que, em materiais híbridos uma combinação dos comportamentos acima descritos pode ser observado.

Na **FIGURA 18(d)** estão apresentadas as CGCDs de eletrodos de pasta de carbono de PPI-NTs⁸⁵. É possível observar que o tempo necessário para a descarga total do dispositivo é dependente da densidade de corrente aplicada e observa-se uma diminuição no tempo, quando a densidade de corrente aplicada é maior. As

densidades de corrente mais elevadas, impõem que os processos redox e de intercalação de íons ocorram rapidamente, o que prejudica o processo de intercalação iônica, tanto por limitações difusionais quanto cinéticas, devido às reações faradaicas. Como consequência a quantidade de carga intercalada diminui, o que é verificado por uma diminuição no tempo de carga / descarga.

A **EQUAÇÃO 3** pode ser usada para calcular C_N a partir dos experimentos de GCDC:

$$C_N = \frac{I t}{N \Delta V} \quad \text{EQUAÇÃO 3}$$

em que I é a corrente aplicada, t o tempo de descarga, ΔV o intervalo de potencial da curva de descarga e N o fator de normalização, discutido anteriormente na caracterização por VC.

A capacidade de retenção de um supercapacitor é a capacidade do dispositivo de manter a sua capacitância específica ao longo de vários ciclos de carga / descarga. Pode ser medido pelo método voltamétrico, no qual o dispositivo é submetido a vários ciclos e a capacitância específica é calculada em função do número de ciclos, ou pode ser medida pelo método GCDC, em que a capacitância específica é calculada a partir de vários ciclos de carga e descarga. A principal causa da perda de capacidade de retenção nos polímeros condutores é devido à degradação mecânica ocasionada pelo inchaço e/ou encolhimento do polímero durante o processo de carga e descarga^{86, 87}.

A densidade de energia e potência são fatores importantes para avaliar o desempenho dos dispositivos para aplicações comerciais e é normalmente apresentado em um diagrama de Ragone, (**FIGURA 17**). As densidades de energia e de potência específicas são expressas pelas **EQUAÇÃO 4a e 4b**, respectivamente. Além disso, a média da densidade de potência pode ser determinada através de uma relação com a densidade de energia **EQUAÇÃO 4(c)**

$$E_N = \frac{1}{2} C_n (\Delta V)^2 \quad \text{EQUAÇÃO 4(a)}$$

$$P_N = \frac{(\Delta V)^2}{4 N R_s} \quad \text{EQUAÇÃO 4(b)}$$

$$P = \frac{E}{\Delta t} \quad \text{EQUAÇÃO 4(c)}$$

em que, C_n é a capacitância específica obtida por VC ou CGCD e ΔV é o intervalo de potencial investigado, N é o parâmetro de normalização e R_s é a resistência em série do sistema⁷⁷.

A EIS é uma ferramenta importante na elucidação do mecanismo das reações eletroquímicas que ocorrem em um eletrodo. Nesta técnica se aplica um potencial de corrente alternada com diferentes valores de frequência. Ajustando a frequência da perturbação de tensão, por exemplo, pode-se avaliar a contribuição relativa de todos os elementos para a impedância global, fornecendo desta forma uma grande quantidade de informações sobre os mecanismos dos eletrodos.

O diagrama de Nyquist é um exemplo típico para apresentar os resultados de EIS, cujos valores experimentais são representados em um gráfico de Z_i vs Z_r (impedância imaginária vs real, respectivamente). Nos polímeros condutores o gráfico de Nyquist geralmente é composto de um semicírculo na região de alta frequência, associado aos processos faradaicos, a partir do qual se obtém uma resistência de transferência de carga e a capacitância de dupla camada; uma linha reta na região de baixa frequência, que está relacionada à quantidade de carga intercalada na matriz polimérica, para manter a neutralidade de cargas no processo de oxidação (**FIGURA 19**)⁸⁸.

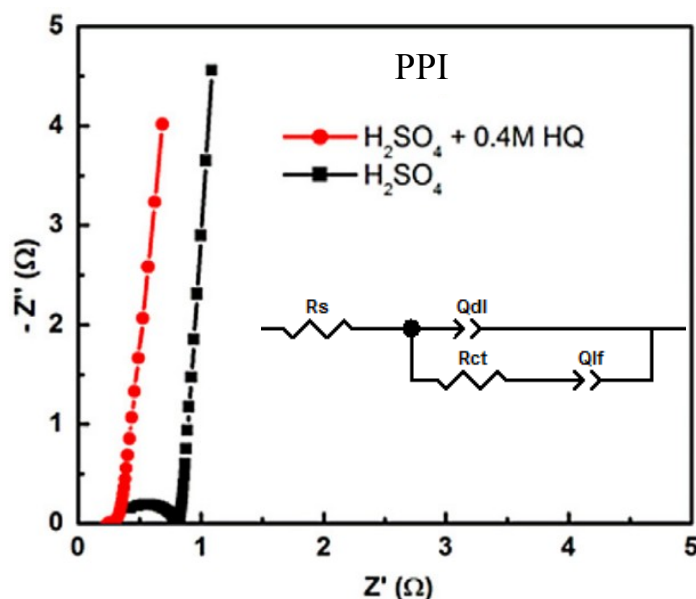


FIGURA 19. Gráfico de Nyquist de eletrodos de PPI em diferentes eletrólitos. Reproduzido com permissão de Elsevier⁸⁸.

De modo a realizar uma análise quantitativa dos experimentos de EIS, uma modelagem de circuito elétrico equivalente (CEE) pode ser realizada. Diferentes modelos de CEE podem se ajustar aos dados experimentais, por isso, é necessário que se tenha conhecimento do sistema para que a interpretação física dos processos seja considerada. Em termos gerais, um modelo de CEE para polímeros condutores está inserido na **FIGURA 19**, em que R_s é a resistência em série e engloba a resistência dos contatos elétricos, do eletrólito de suporte e a queda ôhmica do eletrodo. R_{ct} é a resistência de transferência de carga atribuída aos processos interfaciais. Um elemento de fase constante (Q_{dl}) relacionado à capacitância da dupla camada elétrica e um outro elemento de fase constante (Q_{lf}) associado à quantidade de carga intercalada no filme polimérico para manter a neutralidade de carga durante os processos de oxidação / redução⁸⁹.

Considerando um bom desempenho do supercapacitor é esperado que este apresente uma baixa resistência em série, significando uma boa extração de elétrons; uma baixa resistência à transferência de carga, indicando um bom processo de transferência de carga na interface eletrodo / solução; um alto valor de capacitância de dupla camada, que está diretamente relacionado com a área interfacial, isto é, com as propriedades dos EDLCs; um alto valor da capacitância em baixa frequência, que é atribuída a quantidade de carga intercalada dentro da matriz polimérica, ou seja, às propriedades de pseudocapacitância.

É importante mencionar que embora a capacitância de baixa frequência esteja relacionada com as propriedades pseudocapacitivas do material, não é correto relacioná-la diretamente com a capacitância específica, pois esta é resultado de uma combinação de todos os parâmetros descritos^{89, 90}.

Visto a importância do desenvolvimento de materiais de baixo custo, processabilidade e alto desempenho, tendo em vista substituir as fontes de energia atuais, os compósitos derivados de PPI / IMZ e PPI / Ni(OH)₂ foram avaliados quanto a sua capacidade de armazenamento de energia, visando o desenvolvimento de eletrodos para supercapacitores de alto desempenho.

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo a síntese química e eletroquímica de copolímeros derivados de PI e IMZ e a investigação dos efeitos da presença de IMZ no mecanismo de polimerização e nas propriedades finais dos materiais obtidos. Também é objetivo deste trabalho, a síntese de compósitos entre PPI e Ni(OH)_2 *via* síntese hidrotérmica. A síntese desses materiais visa a obtenção de eletrodos com elevado desempenho eletroquímico, destinados ao desenvolvimento de dispositivos armazenadores de energia e catalisadores para clivagem de ésteres de fosfato. Além de investigar os processos interfaciais, por meio das técnicas eletroquímicas, espectroscópicas, microscópicas e de difração.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 REAGENTES

O PI obtido da Sigma Aldrich foi previamente purificado por destilação e armazenado em atmosfera inerte a temperatura de $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ para evitar a oxidação. Os demais reagentes foram utilizados como adquiridos: NaDBS, IMZ, cloreto de ferro (III) (FeCl_3), 4-dimetilaminoazobenzeno-4'-sulfonato de sódio (alaranjado de metila - AM), nitrato de níquel hexahidratado ($\text{NiNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), acetato de sódio, fosfato de potássio monobásico anidro, foram obtidos da Sigma Aldrich. Perssulfato de amônio (PSA), cloreto de potássio (KCl), ácido clorídrico (HCl), ácido sulfúrico (H_2SO_4), hidróxido de potássio (KOH) e ácido acético foram obtidos da Synth. Solução aquosa de hidróxido de amônio (NH_4OH) 35 % da Fluka. A água utilizada para preparo das soluções foi purificada pelo método Milli Q (resistividade = $18\text{ M}\Omega\text{ cm}^{-1}$). O composto organofosforado estudado foi o DEDNPP, gentilmente cedido pelo Grupo de Catálise e Cinética (GCC-UFPR).

3.2 SÍNTESE ELETROQUÍMICA DO PPI POR DIFERENTES MÉTODOS DE ELETROPOLIMERIZAÇÃO

Uma solução $0,1\text{ mol L}^{-1}$ de PI foi preparada em 50 mL de solução aquosa $0,5\text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 . A eletrodeposição foi realizada por método PD entre 0 e $0,9\text{ V}$ a 100 mV s^{-1} por 12 ciclos; por método PS ($0,8\text{ V}$ por 3 minutos) e por método GS (10

mA cm⁻² por 5 minutos). Em um sistema de cela de três eletrodos, composto por malha de carbono, Ag/AgCl/Cl⁻_{sat} e uma placa de grafite como eletrodo de trabalho, referência e contra eletrodo, respectivamente. Os materiais foram nomeados da seguinte maneira: PPI:PD, PPI:PS e PPI:GS. Esta parte do trabalho foi desenvolvida no *Institut Català de Nanociència i Nanotecnologia* (ICN2) em Bellaterra/Barcelona/Espanha, durante o período de estágio sanduíche financiado pelo programa CAPES/PDSE, no grupo de pesquisa NEO-ENERGY sob orientação do professor Pedro Gómez-Romero.

3.3 SÍNTESE ELETROQUÍMICA DO PPI NA PRESENÇA DE IMZ

A eletrossíntese do PPI/IMZ foi realizada por método PS (0,8 V) sobre eletrodo de platina (A= 0,0314 cm²). Para os estudos cinéticos a deposição foi por carga controlada (31,8 mC cm⁻²), um fio de platina e Ag/AgCl/Cl⁻_{sat} foram usados como contra eletrodo e eletrodo de referência, respectivamente. Em 20 mL de uma solução aquosa acidificada (pH 5) contendo 1 mmol L⁻¹ de NaDBS foram adicionadas diferentes concentrações de PI e IMZ, descritas na **TABELA 1**.

Para a avaliação do desempenho eletroquímico os materiais foram depositados sobre eletrodo de aço inoxidável (área = 1 cm²). As mesmas proporções descritas na **TABELA 1** foram utilizadas, sob as mesmas condições de síntese descritas acima.

A avaliação das propriedades eletroquímicas foi realizada em 1 mol L⁻¹ de H₂SO₄ por VCs, CGCDs e EIS, utilizando os eletrodos de aço inoxidável obtidos com diferentes proporções de PI:IMZ como eletrodo de trabalho, platina e Ag/AgCl/Cl⁻_{sat} como contra eletrodo e referência, respectivamente.

TABELA 1. Concentração e proporção de PI e IMZ utilizado na síntese eletroquímica.

Concentração em mmol L ⁻¹		Identificação das amostras
PI	IMZ	
50	0	100PI:0IMZ
45	5	90PI:10IMZ
37,5	12,5	75PI:25IMZ
25	25	50PI:50IMZ
20	30	40PI:60IMZ
0	50	0PI:100IMZ

3.4 SÍNTESE QUÍMICA DO PPI NA PRESENÇA DE IMZ E ANÁLISE CINÉTICA DA REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO

A síntese química do PPI/IMZ foi realizada em solução aquosa nas proporções descritas na **TABELA 1** em 1 mmol L^{-1} de NaDBS utilizando PSA como agente oxidante na proporção $\frac{[PSA]}{[PI]} = 1,3$. Os estudos cinéticos da polimerização química de PPI na presença de IMZ foram realizados na concentração de 1 mmol L^{-1} de NaDBS em tampão acetato pH 5,0 na proporção molar $\frac{[PSA]}{[PI]} = 0,14$, para evitar a precipitação do polímero, variando a proporção entre PI e IMZ descritas na **TABELA 2**. Os volumes dos reagentes foram calculados para um total de 3,00 mL e o PSA sempre foi o último reagente a ser adicionado. As reações foram realizadas a temperatura ambiente e acompanhadas por espectroscopia UV-VIS, sendo obtidos perfis de absorbância em função do tempo em dois comprimentos de onda (440 e 840 nm) característicos da formação de PPI. Os ajustes cinéticos foram realizados utilizando um modelo cinético de pseudo-1ª ordem não linear com auxílio do software Origin Pro 8, com valores de R^2 maiores que 0,99.

Os estudos de monitoramento da degradação do DEDNPP na presença dos materiais obtidos foram realizados utilizando 5 mg de cada amostra **100PI:0IMZ**, **75PI:25IMZ**, **50PI:50IMZ** e **40PI:60IMZ**, dispersas em 5 mL de tampão fosfato pH 8,0. A reação foi acompanhada por UV-VIS durante 6 horas na presença de $9,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de DEDNPP.

TABELA 2. Concentração e proporção de PI e IMZ utilizado na síntese química

Concentração / mmol L^{-1}		Proporção mol : mol de PI/IMZ
PI	IMZ	
26,4	0,0	100:0
23,76	2,64	90:10
21,12	5,28	80:20
20,46	5,94	77,5:22,5
20,06	6,34	76:24
19,8	6,6	75:25
18,48	7,92	70:30
17,16	9,24	65:35
15,84	10,56	60:40
14,52	11,88	55:45
13,2	13,2	50:50
10,56	15,84	40:60

3.5. SÍNTESE DE PPI-NTs

Os nanotubos de PPI foram sintetizados de acordo com o método previamente descrito em literatura³⁷. O método consiste na dissolução de 0,15 mmol de alaranjado de metila e 1,5 mmol de FeCl_3 em 30 mL de água deionizada, formando um precipitado floculento imediatamente após a mistura. Em seguida, 1,5 mmol de PI é adicionado à solução acima, seguido de agitação magnética em temperatura ambiente por 24 h. O precipitado formado foi filtrado e lavado com etanol diversas vezes para remover todos os resíduos de AM e FeCl_3 . O material foi seco em estufa sob vácuo, à 70 °C, por uma noite. Esta parte foi desenvolvida no ICN2 durante o período de estágio sanduíche.

3.6 SÍNTESE DE Ni(OH)_2

O Ni(OH)_2 foi preparado pelo método de síntese hidrotérmica da seguinte maneira: NH_4OH foi gotejado lentamente em 50 mL de uma solução aquosa de NiNO_3 0,1 mol L^{-1} até alcançar pH 12. Em seguida, essa mistura reacional foi transferida para um sistema de autoclave e aquecido à 80 °C por 7 h. O precipitado formado foi filtrado e lavado diversas vezes com etanol e seco em estufa sob vácuo, à 70 °C, por uma noite. Esta parte foi desenvolvida no ICN2 durante o período de estágio sanduíche.

3.7 SÍNTESE DE HÍBRIDOS ENTRE PPI E Ni(OH)_2

A síntese dos materiais híbridos derivados de PPI-NTs e Ni(OH)_2 foi realizada da seguinte maneira: 0,1 mg mL^{-1} de PPI-NTs foram dispersos em água com auxílio de um banho ultrassônico. Em seguida, 25 mL da solução precursora de Ni(OH)_2 0,1 mol L^{-1} foi adicionada à dispersão de PPI-NTs. A mistura reacional foi mantida em banho ultrassônico por 30 min e em agitação mecânica por mais 1 h, de modo a obter uma dispersão uniforme. Em seguida, a mistura reacional foi transferida para um sistema de autoclave e mantida à 80 °C por 7 h. O material obtido foi coletado filtrado, lavado com etanol diversas vezes e seco em estufa, à 70°C, por uma noite. Esta parte foi desenvolvida no ICN2 durante o período de estágio sanduíche.

3.8 PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS DE PASTA DE CARBONO DOS MATERIAIS OBTIDOS NOS ITENS 3.5-3.7

Os eletrodos de pasta de carbono foram preparados pelo método *Doctor Blade*, através do espalhamento de uma lâmina em movimento sobre um substrato estacionário (malha de carbono). As pastas foram preparadas usando 80 % de material ativo, 10 % de PVDF e 10 % de grafite em massa, em seguida foram dissolvidas em 1 mL de n-metilpirrolidona, sob agitação por uma noite. A malha de carbono coberta com a pasta de carbono foi seca em estufa a 80 °C, por uma noite. A área geométrica do eletrodo de trabalho foi 1 cm².

3.9 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS E TÉCNICAS INSTRUMENTAIS

(i) Espectroscopia Raman: os materiais foram analisados em um espectrofotômetro Renishaw usando laser com radiação em 532,8-nm/He-Ne. Uma potência de 5 % foi utilizada nos experimentos. (UFPR)

(ii) Espectroscopia na Região do Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR): foram realizadas na região de 4000-400 cm⁻¹, no modo transmitância usando um espectrofotômetro Tensor 27/PMA 50. (ICN2)

(iii) Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS): os espectros de XPS foram obtidos usando um espectrômetro SPECS Germany, PHOIBOS 150, resolução 0,2 eV. (ICN2)

(iv) Microscopia eletrônica de varredura (MEV): as imagens de MEV foram obtidas por um microscópio eletrônico FEI Quanta 650F Environmental SEM. (ICN2) Exceto os materiais descritos no item 3.3, para esses as imagens foram obtidas em um Microscópio Eletrônico de Varredura FEI Quanta 450 FEG diretamente sob os filmes depositados sobre eletrodos de ITO sem metalização com Au. (CME-UFPR)

(v) Microscopia eletrônica de transmissão (MET): as imagens de MET foram obtidas por um microscópio eletrônico Tecnai G2 F20 S-TWIN HR(S)TEM, FEI. As amostras foram dispersas em etanol com auxílio de banho ultrassônico, em seguida foram gotejadas sobre as grades de microscopia recobertas com filmes de carbono. (ICN2)

(vi) Difratometria de Raios-X (DRX): os difratogramas de Raios-X foram obtidos em um instrumento X'Pert Pro-MRD (Cu K α fonte ($\lambda = 0.154$)) diretamente sobre os pós das amostras sintetizadas nos itens 3.5 - 3.7. (ICN2)

(vii) Isotermas de adsorção / dessorção de N₂ pela técnica BET: as medidas foram realizadas em um instrumento Micromeritics (Data master V4.00Q, serial:2000/2400). O tamanho e distribuição dos poros foram tratados pelo método Barret, Joyner, Halenda (BJH). (CSIC)

(vii) Análises eletroquímicas: as medidas eletroquímicas foram obtidas em um potenciostato Bio-Logic VMP3 usando cela eletroquímica de três eletrodos para os materiais descritos nos itens 3.2, 3.3 e 3.5-3,7. Para a caracterização dos materiais foi usado Ag/AgCl/Cl_{sat} saturado e platina como eletrodo de referência e contra eletrodo, respectivamente (ICN2). Entretanto, a síntese dos materiais de PPI-IMZ utilizados para o estudo cinético foi realizada em um potenciostato IVIUMSTAT.XRe utilizando o mesmo sistema de 3 eletrodos (platina como eletrodo de trabalho). (UFPR)

(viii) Espectroscopia na região do UV-VIS: a síntese química foi acompanhada pelo aumento das bandas em 440 e 840 nm em um espectrofotômetro de UV/VIS Agilent 8453 utilizando uma cubeta de quartzo. (UFPR)

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seção de resultados e discussão foi dividida em quatro partes, de acordo com o método de síntese utilizado e o tipo de compósito derivado de PPI, IMZ e $\text{Ni}(\text{OH})_2$. O resumo das etapas que serão discutidas está disposto na **FIGURA 20**.

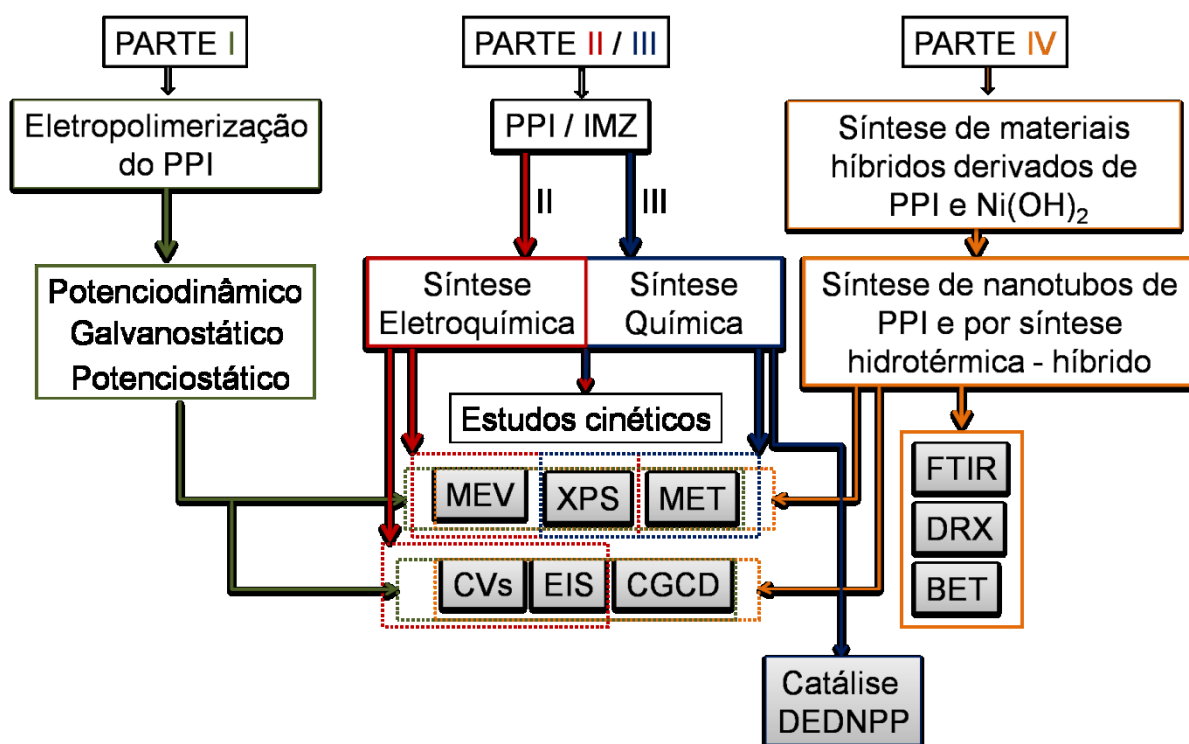


FIGURA 20. Fluxograma representando a divisão da seção dos resultados e discussão.

Na PARTE I serão discutidos os resultados da síntese eletroquímica do PPI realizadas por três métodos de eletrodeposição: PD, PS e GS. Os filmes de PPI obtidos foram avaliados quanto aos efeitos do método de deposição nas propriedades pseudocapacitivas do polímero. Para tanto, as propriedades dos materiais foram investigadas por MEV, MET e XPS. Além disso, o comportamento eletroquímico dos eletrodos foi avaliado por VCs, CGCDs e EIS.

A PARTE II aborda a síntese eletroquímica de PPI e IMZ. Os materiais foram obtidos pelo método PS variando a proporção molar entre PI e IMZ durante as sínteses. A partir dos estudos de XPS e espectroscopia Raman foi proposto um mecanismo para a co-eletropolimerização entre PI e IMZ. Os efeitos do IMZ na morfologia do PPI foram investigados por MEV e o desempenho eletroquímico dos eletrodos modificados com PI:IMZ foi avaliado por VC, GCDC e EIS.

A polimerização química de PI na presença de IMZ está apresentada na PARTE III. O estudo cinético foi realizado acompanhando a reação de polimerização por espectroscopia na região do UV-VIS. Os materiais foram caracterizados por XPS, MEV e MET. Além disso, foi realizado um estudo de monitoramento da reação de degradação do DEDNPP utilizando os materiais obtidos como catalisadores heterogêneos da reação.

A síntese de materiais híbridos derivados de PPI e Ni(OH)_2 será discutida na PARTE IV. Nesta etapa, PPI-NTs foram preparados e em seguida recobertos com Ni(OH)_2 formando uma estrutura do tipo *core-shell*. Estes materiais foram caracterizados quanto ao seu desempenho eletroquímico em comparação aos precursores puros, isto é, eletrodos de PPI-NTs e Ni(OH)_2 . Além disso, os materiais foram caracterizados por MET, MEV, XPS, BET, DRX e FTIR, a fim de confirmar a formação das estruturas *core-shell* e avaliar seus efeitos na morfologia, nas propriedades estruturais e eletroquímicas dos materiais obtidos.

PARTE I

4.1 EFEITO DO MÉTODO DE ELETRODEPOSIÇÃO NAS PROPRIEDADES DO PPI

O perfil eletroquímico da formação do PPI pelos métodos PD, PS e GS estão apresentados na **FIGURA 21 (a-c)** e a **FIGURA 21(d-f)** contêm as imagens de MEV dos respectivos eletrodos modificados. Foi observado que os filmes obtidos apresentam uma morfologia do tipo globular característica de polímeros condutores^{17, 91} e mantêm a estrutura fibrilar proveniente da malha de carbono, usada como eletrodo.

A eletrodeposição PD baseada na variação do potencial em uma determinada velocidade de varredura, resulta na formação de um filme mais homogêneo e compacto (**FIGURA 21 (d)**), devido a variação no potencial aplicado no intervalo de cada ciclo, levando ao crescimento descontínuo da cadeia polimérica^{31, 92}. O processo de oxidação dos monômeros é confirmado pelo incremento de corrente a partir de 0.6 V (**FIGURA 21(a)**)⁹³.

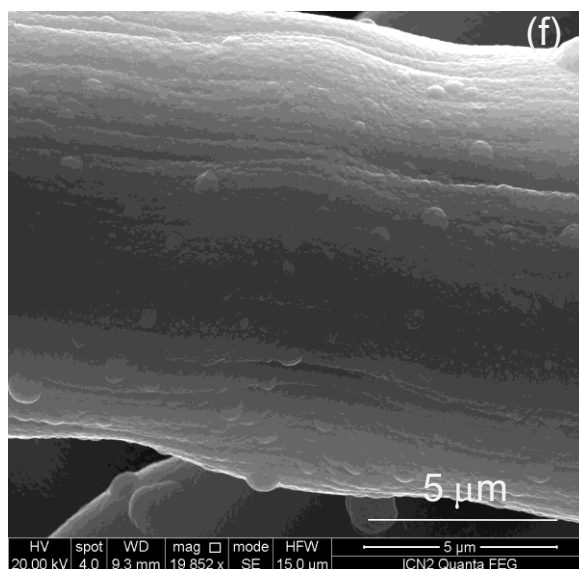
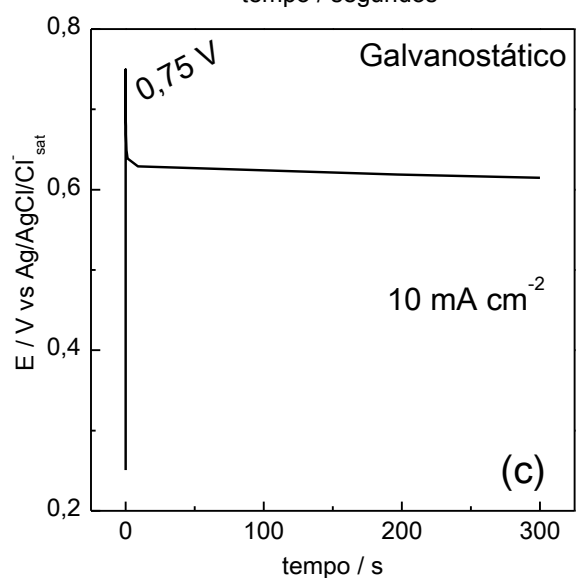
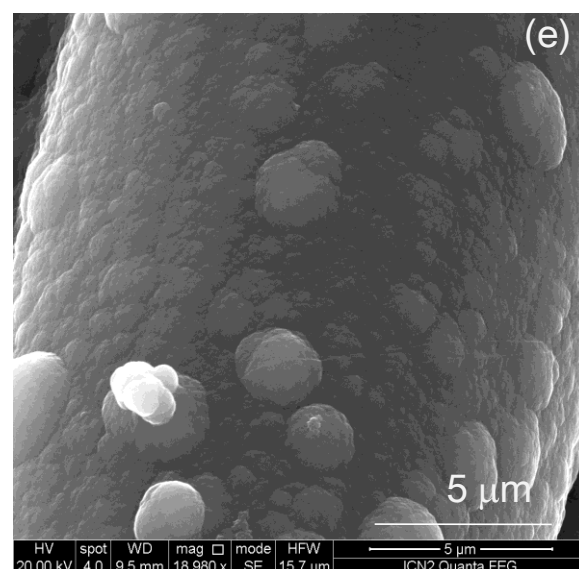
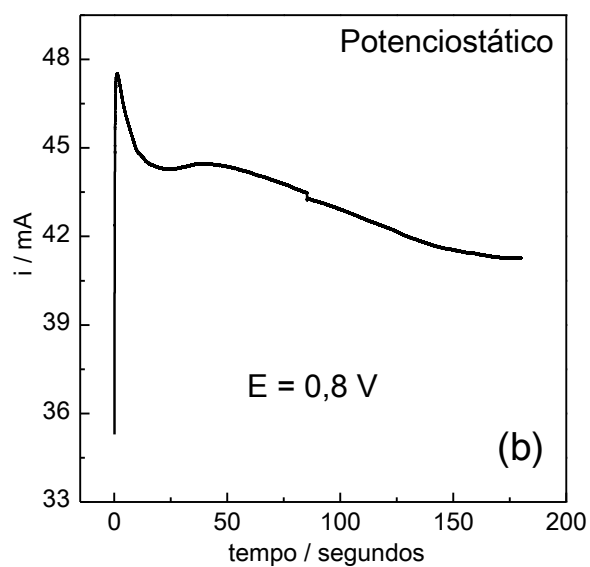
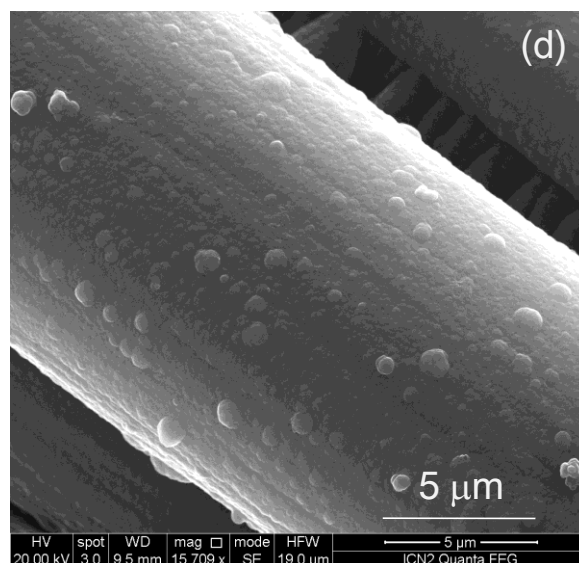
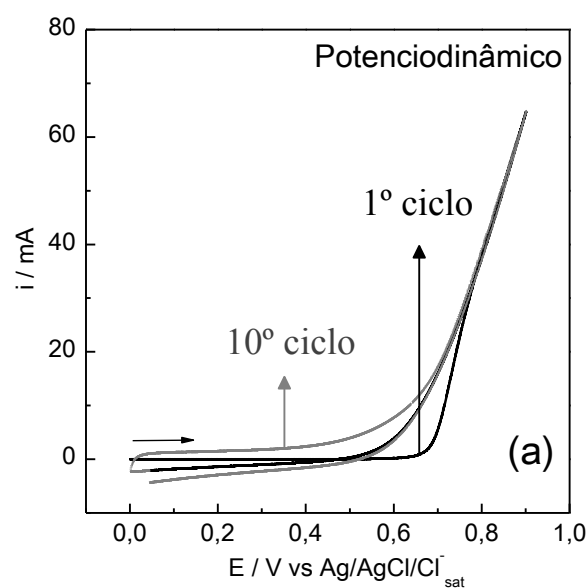


FIGURA 21. Perfil eletroquímico da eletrodeposição de PPI sobre eletrodos de malha de carbono por três métodos diferentes: (a) PD, (b) PS e (c) GS; e as respectivas imagens representativas, obtidas por MEV dos eletrodos modificados (d) PD, (e) PS e (f) GS.

A partir dos ciclos voltamétricos apresentados na **FIGURA 21 (a)**, o potencial de oxidação e a densidade de corrente necessários para oxidação do PI foram determinados e utilizados para deposição dos filmes pelos métodos PS e GS, respectivamente. A eletrodeposição por GS resulta na variação do potencial aplicado em função do tempo, como resultado da aplicação de uma corrente constante (**FIGURA 21(c)**). Neste processo, é observado um aumento abrupto do potencial, devido ao carregamento da dupla camada elétrica na interface eletrodo / solução que diminui com o tempo, associado à formação de oligômeros que possuem um potencial de oxidação inferior aos monômeros. O alto valor de potencial inicial é necessário para oxidação dos monômeros e formação dos oligômeros, que dão continuidade ao crescimento do polímero em um potencial inferior, mas alto o suficiente para o crescimento do PPI. Como resultado, um filme homogêneo similar ao obtido por PD é formado^{31, 92}.

Na eletrodeposição realizada com potencial controlado (PS) a variação da corrente em função do tempo é registrada. O aumento intenso observado nos primeiros segundos é resultado da formação da dupla camada elétrica na interface eletrodo / solução, semelhante ao descrito para a deposição por GS. A diminuição da corrente com o tempo é consequência da redução da concentração de monômeros de PI nessa interface (**FIGURA 21(b)**)¹⁵. Segundo Licona e colaboradores a forma da curva de eletropolimerização do PPI utilizando o método PS pode ser descrito pela ocorrência de dois processos simultâneos: (a) nucleação múltipla hemisférica do tipo 3D e crescimento limitado por difusão e (b) oxidação dos monômeros de PI sobre a superfície do polímero recém formado¹⁷. Sendo assim, a formação de múltiplos núcleos de crescimento na eletrodeposição PS, resulta em uma superfície ligeiramente mais rugosa em comparação com a polimerização por PD, na qual o crescimento ocorreu camada por camada **FIGURA 21**.

A investigação dos níveis de oxidação dos filmes de PPI foram realizados por XPS, diretamente sobre os eletrodos modificados e estão mostrados na **FIGURA 22(a-d)**.

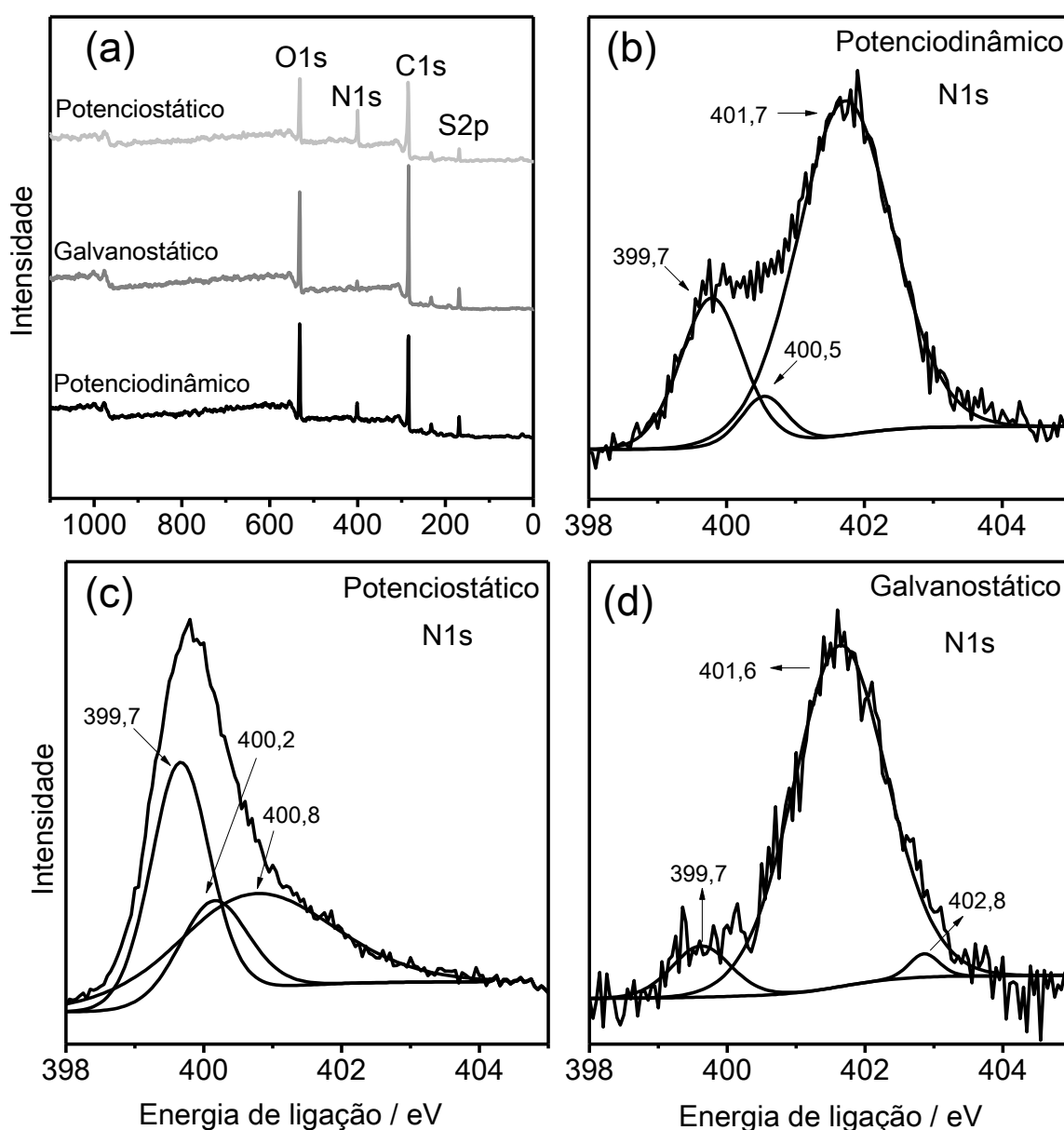


FIGURA 22. Espectro de XPS obtido para os filmes de PPI (a). Deconvolução da banda de nitrogênio (1s) para os eletrodos eletrodepositados por três métodos diferentes (b) PD, (c) PS e (d) GS.

Nos espectros da **FIGURA 22(a)** estão mostrados os sinais referentes ao nitrogênio (N1s - 400 eV), carbono (C1s - 284,7 eV), oxigênio (O1s - 533 eV) e enxofre (S2p - 167,2 eV), atribuídos aos anéis de PI no polímero (N1s e C1s), aos defeitos estruturais presentes na cadeia polimérica (O1s) e aos íons sulfatos provenientes do eletrólito de suporte (S2p), respectivamente ^{12, 94}. Para verificar a presença de estruturas oxidadas do PPI, foi realizada a deconvolução do pico de nitrogênio referente a cada método de eletrodeposição, gerando três componentes para todos os eletrodos. A componente atribuída ao nitrogênio neutro dos anéis de PI (-NH) em 399,7 eV foi observada em todas as amostras¹². As componentes

associadas às estruturas oxidadas do polímero foram encontradas em aproximadamente 401 e 402 eV (**TABELA 3**).

TABELA 3. Resultados obtidos dos experimentos de XPS dos eletrodos de PPI.

Eletrodo	(-NH) / eV	(-NH) ⁺ / eV	ΔE	(=NH) ⁺ / eV	ΔE	(-NH) ⁺ / (-NH)	(=NH) ⁺ / (-NH)
PPI:PD	399,7	400,5	0,8	401,7	2,0	0,79	1,42
PPI:PS	399,7	400,2	0,5	400,8	1,1	0,65	0,64
PPI:GS	399,7	401,6	1,9	402,8	3,1	1,28	0,93

Os resultados apresentados na **TABELA 3**, indicam a formação de estruturas polarônicas e bipolarônicas e são associados aos diferentes níveis de oxidação do polímero. A combinação de estudos teóricos e experimentais⁹⁵, sugerem que a formação do estado polarônico ocorre quando o nível de oxidação do polímero é baixo; em níveis intermediários de oxidação, ocorre a combinação dos estados polarônicos para formação dos estados bipolarônicos. Como resultado, níveis discretos de energia são criados na região do *gap*, quando o nível de oxidação é muito elevado pode ocorrer a formação de bandas de energia na região do *gap*, associadas à formação de estruturas bipolarônicas^{12, 95}. Assim, os resultados sugerem que o eletrodos de PPI possuem níveis diferentes de oxidação, portanto contribuições estruturais distintas, atribuídas à presença de defeitos na cadeia polimérica e diferentes comprimentos de conjugação (**TABELA 3**).

Os materiais eletrossintetizados foram analisados por MET e os resultados estão mostrados na **FIGURA 23(a-c)**. Foi observado que o tamanho e distribuição das partículas dos materiais PPI-PD, PPI-GS e PPI-PS são semelhantes, sugerindo que o método de eletrodeposição não teve um efeito significativo na morfologia dos eletrodos¹⁷.

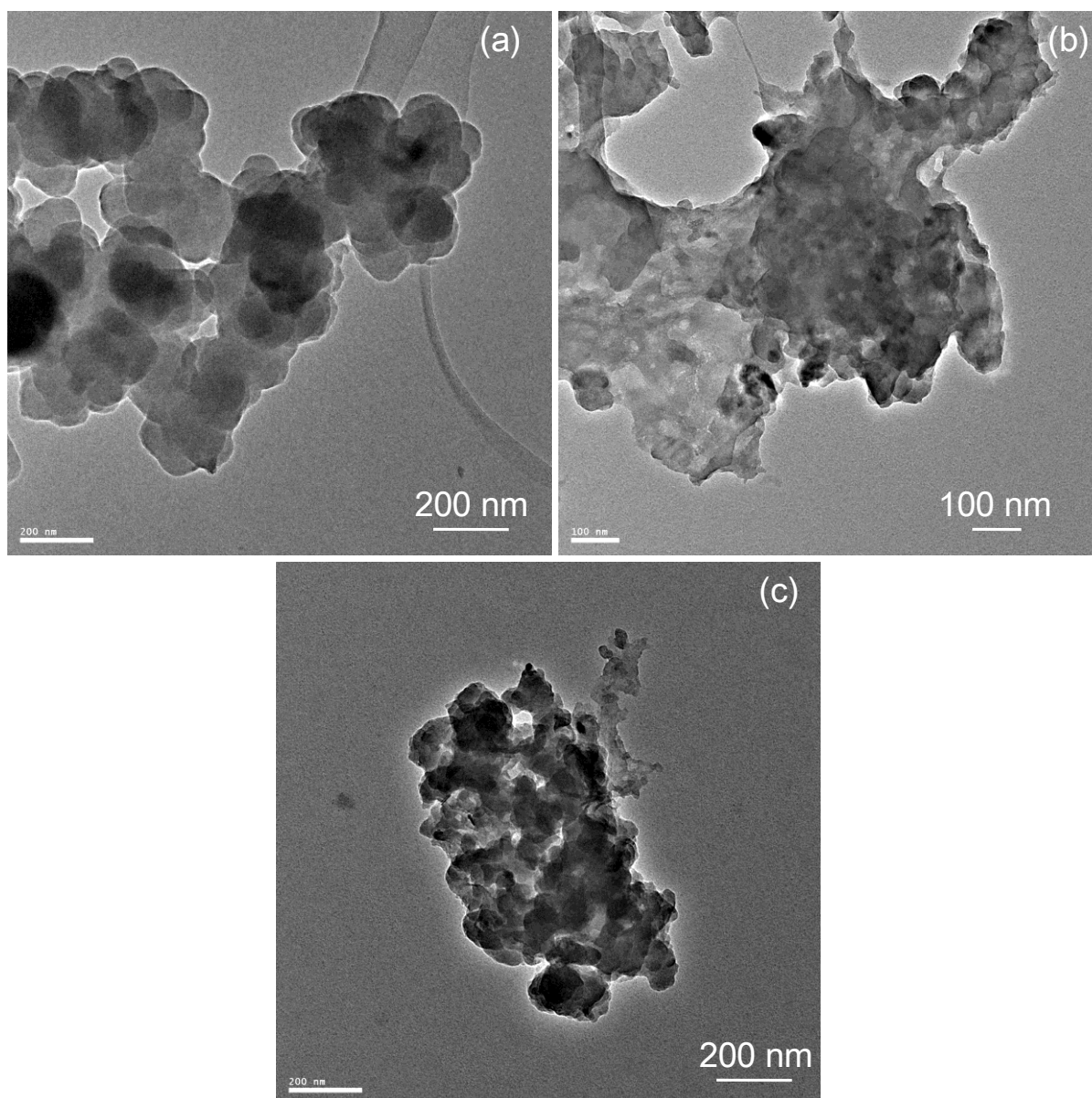


FIGURA 23. Imagens representativas obtidas por MET para os filmes de PPI obtidos pelos seguintes métodos de eletrodeposição: (a) PD, (b) PS e (c) GS.

O comportamento eletroquímico dos eletrodos de PPI foi investigado por VCs em diferentes velocidades de varredura e por CGCDs. Os resultados estão exibidos na **FIGURA 24**.

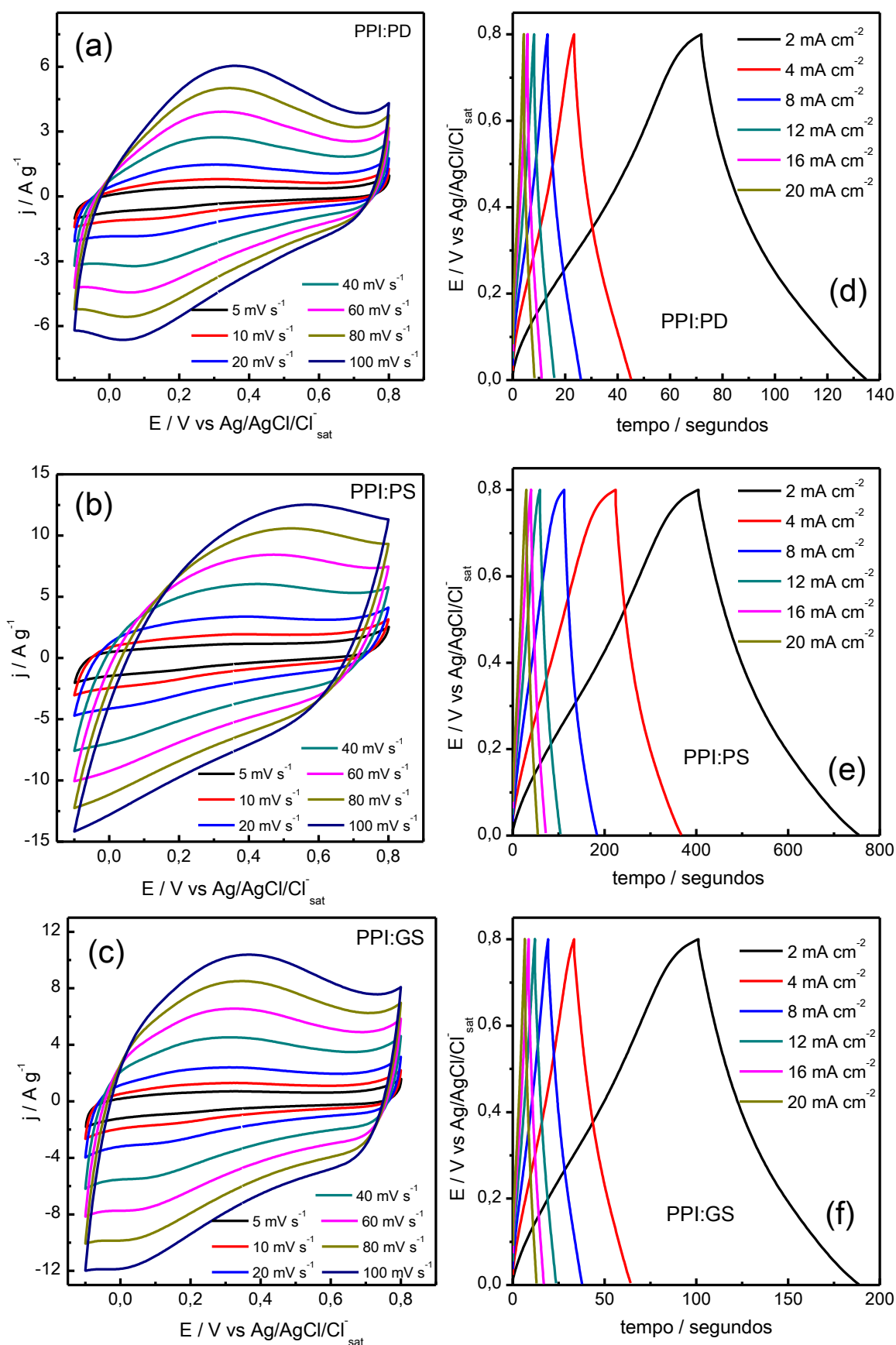


FIGURA 24. Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varredura dos eletrodos de PPI obtidos pelos métodos (a) PD, (b) PS e (c) GS. Curvas galvanostáticas de carga e descarga dos eletrodos de PPI eletrossintetizados pelos métodos: (d) PD, (e) PS e (f) GS.

Os voltamogramas dispostos na **FIGURA 24(a-c)** referente aos eletrodos de PPI modificados por diferentes métodos de eletrodeposição, foram obtidos em H_2SO_4 1 mol L^{-1} no intervalo de potencial de -0,1 até 0,8 V, em diferentes velocidades de varredura a partir de 5 até 100 mV s^{-1} . A pequena variação observada no comportamento eletroquímico dos eletrodos com a variação da velocidade de varredura, pode ser associada à intercalação não-efetiva do eletrólito com o material ativo na superfície do eletrodo à medida que a velocidade aumenta. No entanto, mesmo em altas velocidades (100 mV s^{-1}) os eletrodos mantêm o comportamento, indicando a reversibilidade do material⁹⁶⁻⁹⁸.

O desempenho eletroquímico dos eletrodos de PPI também foi investigado por GCDC. A partir dos ciclos galvanostáticos apresentados nas **FIGURA 24(d-f)** foi observado que o formato das curvas diferem do comportamento ideal dos capacitores. Esse desvio da idealidade pode ser atribuído aos processos de oxidação e redução característicos do comportamento pseudocapacitivo do PPI⁷⁷. O tempo necessário para o carregamento e consequente descarga dos eletrodos, aumenta com a diminuição da densidade de corrente aplicada, sugerindo que as reações de oxidação e redução são um processo controlado por difusão, como indicado pelos estudos de voltametria cíclica⁷⁷. Em polímeros condutores os processos redox normalmente dependem da entrada e saída de íons provenientes do eletrólito na matriz polimérica, deste modo, densidades de correntes baixas permitem a difusão dos íons quase que completamente por toda a porosidade do eletrodo. Isto é, altas densidades de corrente impõem que as reações de oxidação e redução no polímero ocorram rapidamente, o que reduz a eficiência do eletrodo, devido às limitações cinéticas⁷⁷.

A capacitância específica dos eletrodos de PPI pode ser determinada por VC ou por CGCD (**EQUAÇÃO 2 e 3**). Aqui, a C_s dos eletrodos modificados foram determinadas por VC e a variação em função da velocidade de varredura está apresentada na **FIGURA 25(a)**.

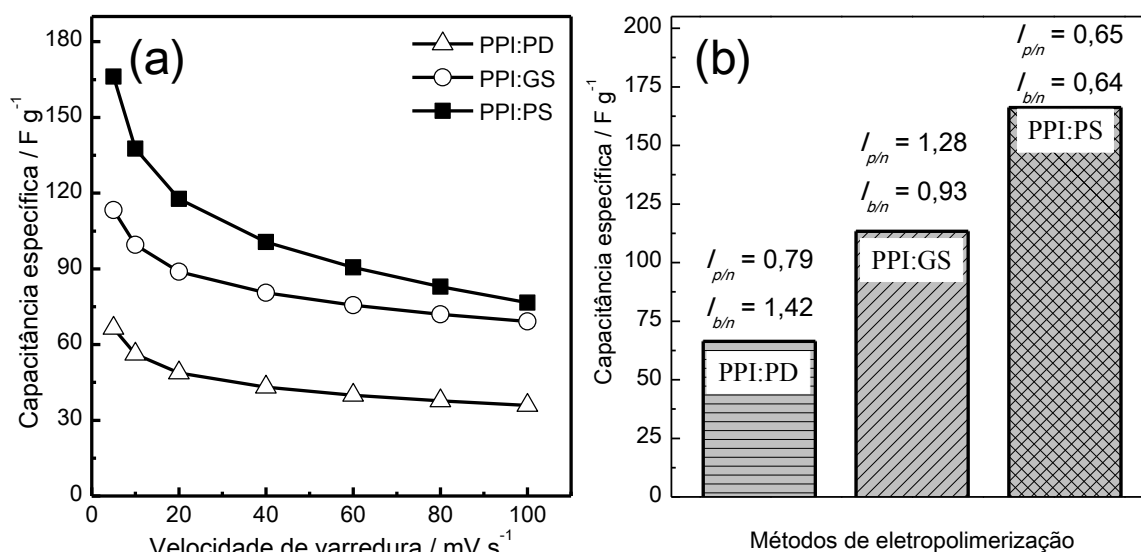


FIGURA 25. (a) Variação da Capacitância específica em relação a velocidade de varredura. (b) Capacitância específica máxima obtida à 5 mV s⁻¹ para os eletrodos de PPI eletropolimerizados por três métodos diferentes, identificados na figura. $I_{p/n}$ e $I_{b/n}$ indicam a razão entre as estruturas polarônicas e bipolarônicas em relação a estrutura neutra do PPI, respectivamente.

De acordo com a **FIGURA 25** foi possível verificar que a C_s diminui com o aumento da velocidade de varredura para todos os eletrodos e pode ser atribuído aos processos difusionais durante a intercalação de íons na interface eletrodo / solução. Durante as varreduras em altas velocidades, a difusão dos íons não ocorre rápido o suficiente para completar as reações de oxidação / redução que estão ocorrendo na superfície do eletrodo, diminuindo seu desempenho eletroquímico⁷⁷. Foi observado que em todas as velocidades estudadas o eletrodo PPI-PS apresentou C_s superior aos outros métodos e o valor máximo encontrado na região estudada foi de 66, 113 e 166 F g⁻¹ à 5 mV s⁻¹ para os eletrodos PPI:PD, PPI:GS e PPI:PS, respectivamente. O melhor valor encontrado para o filme de PPI obtido por eletrodeposição PS, pode ser relacionado às diferentes proporções de estruturas polarônicas e bipolarônicas presentes no material (**TABELA 3**). Estes resultados sugerem que uma proporção equivalente entre os estados polarônicos e bipolarônicos melhoram as propriedades pseudocapacitivas do PPI^{13, 94}.

O valor máximo de C_s obtido para os eletrodos de PPI foi comparado com alguns trabalhos encontrados em literatura para sínteses semelhantes e estão descritos na **TABELA 4**. A partir desses valores foi observado que o eletrodo PPI:PS apresenta valores de C_s superior à maioria dos trabalhos consultados, demonstrando o bom desempenho do material.

TABELA 4. Classificação da capacitância específica para eletrodos de PPI

Eletrodo	Método de polimerização	Capacitância específica	Referência
PPI:PS	Potenciostático - 0,8 V por 300 s	166 F g ⁻¹	Este trabalho
PPI:GS	Galvanostático - 10 mA cm ⁻² por 300 s	113 F g ⁻¹	Este trabalho
PPI:PD	Potenciodinâmico (0 - 0,8 V) - 12 ciclos	66 F g ⁻¹	Este trabalho
PPI/MWCNTs	Potenciostático - 0,7 V	190 F g ⁻¹	99
A/CoSi700-PPI/Nts	Galvanostático	141 F g ⁻¹	100
Hyperion™-PPI/NTs	Galvanostático	146 F g ⁻¹	100
P/800Al-PPI/NTs	Galvanostático	123 F g ⁻¹	100
Pyrograf III-PPI/NTs	Galvanostático	130 F g ⁻¹	100
A/CoNaY600-PPI/NTs	Galvanostático	163 F g ⁻¹	100
PPI	Oxidação com FeCl ₃	153 F g ⁻¹	47
AC/PPI	Galvanostático 0,36 mA cm ⁻² por 300 s	250 F g ⁻¹	101
AC/PPI simétrico	Galvanostático 0,36 mA cm ⁻² por 300 s	123 F g ⁻¹	101
PPI / Fibras de carbono	Galvanostático 1 A m ⁻² por 12 h	60 F g ⁻¹	28
PPI - simétrico com filme de gel polimérico como eletrólito	Galvanostático 0,57 mA cm ⁻² por 10 minutos	137 F g ⁻¹	102

De modo a facilitar a compreensão do comportamento eletroquímico dos eletrodos de PPI eletrossintetizados de maneiras distintas, foi realizado medidas de EIS em potencial de circuito aberto. A **FIGURA 26** mostra o gráfico de Nyquist para os três eletrodos PPI:PS, PPI:GS e PPI:PD, em que se observa uma linha reta com ângulo aproximado de 90°, característico de um comportamento capacitivo. A ausência do semi-círculo na região de altas frequências indica que o processo de transferência de carga na interface eletrodo / solução é facilitado⁹⁰. Assim, o ajuste foi realizado apenas na região de baixas frequências, utilizando o modelo de CEE que considera a resistência em série (R_s) e a capacitância de baixa frequência (Q_{lf}), representada por um elemento de fase constante, disposto na **FIGURA 26**. O valor de R_s dos eletrodos foi extraído diretamente do gráfico de Nyquist. Na **TABELA 5** estão descritos os valores de R_s e Q_{lf} para os eletrodos de PPI.

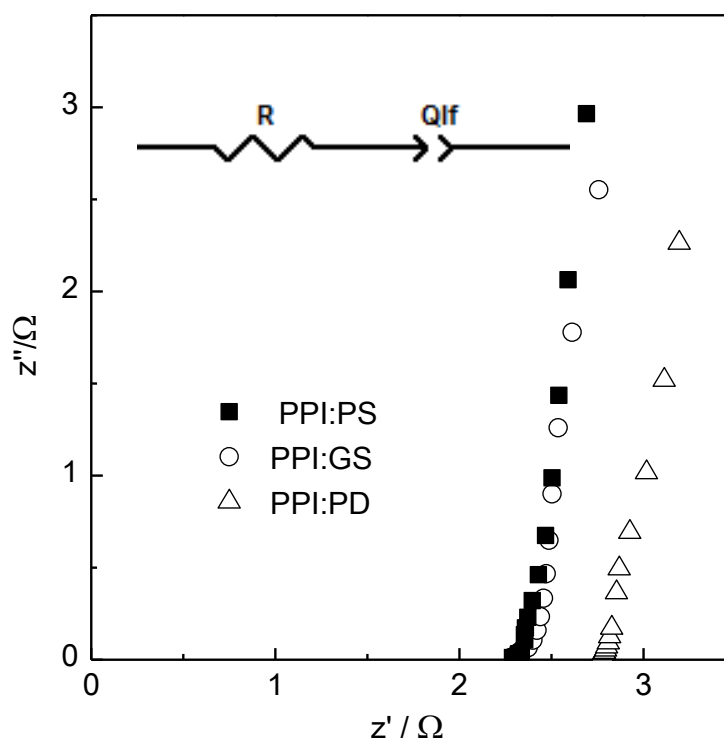


FIGURA 26. Gráfico de Nyquist para os eletrodos de PPI:PS, PPI:GS e PPI:PD. Inserido na figura o circuito elétrico equivalente utilizado no ajuste dos dados.

TABELA 5. Parâmetros obtidos a partir da análise por EIS dos eletrodos de PPI

Técnica	R_s/Ω	$Q_{lf}/F\ s^{n-1}$	n_{lf}
PPI:PD	2,775	0,105	0,938
PPI:GS	2,307	0,584	0,909
PPI:PS	2,289	0,513	0,925

Segundo os valores obtidos pelo ajuste das curvas de EIS, utilizando o CEE proposto, os eletrodos PPI:GS e PPI:PS apresentaram valores de Q_{lf} muito próximos e ambos superiores ao PPI:PD. O eletrodo de PPI:GS possui o valor de Q_{lf} um pouco superior, indicando uma maior quantidade de carga intercalada na matriz polimérica. Estes resultados estão de acordo com os resultados de capacitância obtidos por VC, que indicaram que o eletrodo PPI:PD possui desempenho eletroquímico inferior aos eletrodos de PPI:GS e PPI:PS.

O valor de n_{lf} representa a distribuição dessas cargas na matriz polimérica, quanto maior seu valor mais homogênea é essa distribuição.⁹⁰ Todos os eletrodos apresentaram uma distribuição de carga similar, uma vez que os valores de n_{lf} encontrados são bem próximos. Todos eletrodos possuem resistências semelhantes, R_s , sendo que o eletrodo PPI:PS é o que apresentou menor valor,

indicando que a extração de um elétron do PPI sintetizado por PS é facilitada em relação aos métodos GS e PD ⁹⁰.

4.1.1 Conclusão Parcial - PARTE I

Os estudos sobre a influência do método de eletrodeposição, sugerem que os eletrodos obtidos potenciostaticamente apresentam maiores valores de C_s em comparação aos métodos PD e GS, que pode ser atribuído à organização da cadeia polimérica durante a síntese, levando a formação de diferentes níveis de oxidação do PPI, atribuídos a presença de defeitos estruturais e diferentes comprimentos de conjugação.

PARTE II

4.2 INFLUÊNCIA DO IMZ NA ELETRODEPOSIÇÃO E NAS PROPRIEDADES DO PPI

Inicialmente, o efeito da presença de IMZ na eletrossíntese do PPI foi investigado através de voltametrias lineares das soluções de síntese contendo diferentes quantidades de PI e IMZ apresentadas na **FIGURA 27**.

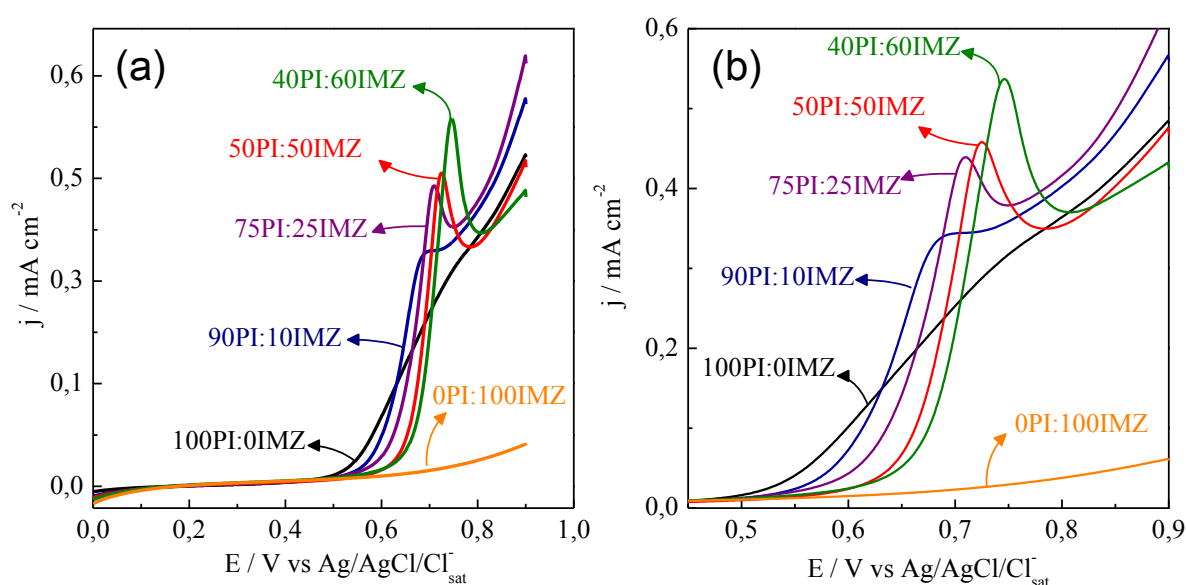


FIGURA 27. (a) Voltamogramas lineares da oxidação do pirrol em soluções aquosas contendo diferentes concentrações de PI, IMZ e NaDBS 1 mol L⁻¹, avaliados entre 0 e 0,9 V à 10 mV s⁻¹. (b) Detalhe da região de potencial entre 0,45 e 0,9 V.

A partir dos voltamogramas apresentados na **FIGURA 27**, algumas diferenças importantes podem ser destacadas. Na solução contendo apenas monômeros de PI (**100PI:0IMZ**) foi observado um incremento de corrente a partir de 0,5 V, indicando a oxidação do PI na superfície do eletrodo, seguindo a varredura para potenciais mais positivos a densidade de corrente continua aumentando e um processo discreto de oxidação pode ser observado em torno de 0,7 V, característico da formação do PPI na superfície do eletrodo^{103, 104}. A solução contendo **0PI:100IMZ** não apresentou nenhum incremento da corrente faradaica associado à oxidação do IMZ, indicando a completa falta de eletroatividade desta molécula, nas condições de síntese estudadas. Nas soluções contendo diferentes proporções entre PI e IMZ, a oxidação

do PI ocorre em potenciais mais positivos e aumenta conforme aumenta a concentração de IMZ. É digno de nota que a presença de IMZ torna o processo de oxidação do PI bem definido, ocorrendo em 0,68, 0,71, 0,73 e 0,75 V para as soluções **90PI:10IMZ**, **75PI:25IMZ**, **50PI:50IMZ** e **40PI:60IMZ**, respectivamente. Estas observações sugerem que o IMZ afeta os processos cinéticos e difusionais da oxidação do PI.

A presença de IMZ retarda a formação inicial do PPI pois exige mais energia para promover a oxidação dos monômeros, devido à alta concentração de IMZ na interface eletrodo / solução, além da diminuição da quantidade de monômeros de PI nas vizinhanças do eletrodo para oxidação. Por outro lado, a formação de uma primeira camada de PPI:IMZ sobre o eletrodo tende a ser menos eletroativa que o PPI puro, o que pode contribuir para retardar o processo de eletropolimerização. Ainda, as moléculas de IMZ também podem reagir com os radicais de PI e interromper a reação, como será discutido adiante.

Alterações no mecanismo de eletropolimerização do PPI decorrentes da presença de IMZ na solução também foram investigadas pelo ajuste cinético das curvas de eletropolimerização obtidas à 0,8 V para todas as proporções de PI:IMZ estudadas (**FIGURA 28**). Neste caso, a eletrodeposição foi realizada com controle de carga, de modo a garantir a mesma quantidade de material depositada na superfície do eletrodo¹⁰⁵.

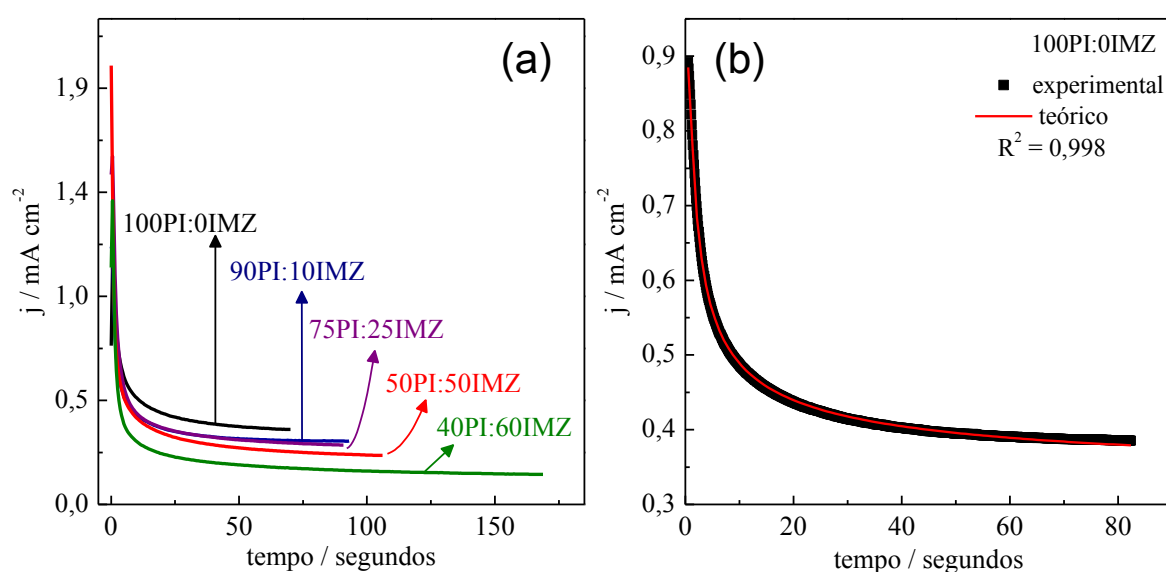


FIGURA 28. (a) Eletrodeposição de PI:IMZ em diferentes proporções sobre eletrodo de platina à 0,8 V vs Ag/AgCl/Cl⁻_{sat} com deposição por controle de carga (31,8 mC cm^{-2}); (b) Transiente de densidade de corrente em função do tempo para a eletropolimerização do eletrodo 100PI:0IMZ, a linha em vermelho mostra o ajuste dos dados experimentais com o modelo proposto.

A partir dos transientes da densidade de corrente em função do tempo apresentados na **FIGURA 28(a)**, foi observado que o tempo necessário para a deposição da mesma quantidade de carga aumenta em função da proporção de IMZ, sugerindo que o mecanismo de eletropolimerização do PPI está sofrendo influência da presença das moléculas de IMZ, assim como foi observado nas análises dos voltamogramas (**FIGURA 27**). Para verificar as alterações no processo de polimerização do PPI, as curvas cronoamperométricas foram ajustadas utilizando o modelo descrito em literatura expresso pela **EQUAÇÃO 1**¹⁷. A **FIGURA 28(b)**, mostra o ajuste dos dados experimentais com o modelo proposto para a deposição de PPI (**100PI:0IMZ**). Os ajustes realizados para as demais curvas constam no **ANEXO I**. Dentre os parâmetros que podem ser obtidos a partir do ajuste, a densidade de sítios ativos disponíveis para polimerização na superfície do eletrodo (N_0) e o coeficiente de difusão (D), foram escolhidos para verificar as alterações que podem estar ocorrendo durante a eletrodeposição (**TABELA 6**). Os parâmetros que envolvem a oxidação do PI sobre a superfície de polímero recém formada não foram determinados, visto que não foi possível determinar a densidade de depósito sobre a superfície do eletrodo, devido à dificuldade em determinar a massa molar do polímero formado.

TABELA 6. Parâmetros obtidos por meio do ajuste cinético das curvas de eletropolimerização do PI:IMZ.

Proporção PI:IMZ	100PI:0IMZ	90PI:10IMZ	75PI:25IMZ	50PI:50IMZ	40PI:60IMZ
Densidade de sítios ativos formados / $\text{cm}^{-2} \times 10^9$	1,80	1,83	0,52	0,36	0,21
Coeficiente de difusão / $\text{cm}^2 \text{s}^{-1} \times 10^{-8}$	3,0	4,4	17,7	26,7	31,4

A partir do resultados apresentados na **TABELA 6**, foi observado que a presença de IMZ diminui em torno de 88 % a densidade de sítios ativos disponíveis para polimerização na superfície do eletrodo. Isso sugere que os oligômeros oxidados de PI reagem com as moléculas de IMZ interrompendo a reação de polimerização e portanto, é necessário mais tempo para a deposição da mesma quantidade de material. Isso está de acordo com os resultados apresentados na

FIGURA 27 sobre a formação de um processo de oxidação bem definido na presença de IMZ, que pode ser associado ao aumento da quantidade de oligômeros com tamanho crítico necessário para precipitação na superfície do eletrodo, uma vez que uma parcela do que é formado é inativado pelas moléculas de IMZ. É importante ressaltar que o IMZ não é eletroativo nessa região de potencial estudado, portanto o processo de oxidação não pode ser atribuído à oxidação do IMZ e sim à alteração no processo de eletropolimerização do PI. Um mecanismo para a reação entre PI e IMZ será apresentado adiante.

O aumento observado no coeficiente de difusão do PI na presença de IMZ, pode ser atribuído a diminuição da concentração de PI nas vizinhanças do eletrodo disponíveis para oxidação. De acordo com a equação utilizada para determinar esse parâmetro (variável P_4 - **EQUAÇÃO 1**), o coeficiente de difusão é inversamente proporcional à concentração de PI.

A velocidade de nucleação (A) não pôde ser determinada com precisão utilizando o modelo proposto. Foram obtidos valores entre 10 e 10^8 sem alterar o valor dos outros parâmetros e sem variar o valor de R^2 . Podemos associar três justificativas ao observado: a) o modelo matemático possui mais parâmetros que o necessário. No entanto podemos descartar essa justificativa, pois não foi possível ajustar os dados experimentais com o modelo, na ausência desse parâmetro na equação matemática; b) o modelo original foi proposto para eletrossíntese na presença de contra-ânions com estruturas pequenas (íons sulfatos) e aqui, a eletropolimerização foi realizada na presença do DBS^- , um contra-ânion de estrutura grande e de comportamento anfifílico, o que pode ter comprometido o ajuste; c) o ajuste depende parcialmente desse parâmetro, pois pode indicar que não ocorre alteração na velocidade de nucleação, apenas na quantidade de sítios ativos disponíveis para polimerização. Situação semelhante foi reportado por Licona e colaboradores, neste trabalho, a variação da concentração de íons sulfato em relação à concentração de PI na síntese durante a eletropolimerização não afeta a taxa de nucleação, mas altera a densidade de sítios ativos disponíveis para polimerização¹⁷.

A ação inibidora do IMZ nos sítios de crescimento do PPI pode afetar a morfologia e as propriedades do filme polimérico formado, potencializando ou até mesmo prejudicando algumas das propriedades do PPI. Para verificar as alterações causadas pelo IMZ na morfologia do filme polimérico, imagens por MEV foram

obtidas sobre eletrodos de ITO. Para tanto, foi delimitado a mesma área do eletrodo de Pt e os filmes foram eletrossintetizados a partir das soluções de PI:IMZ aplicando o potencial de 0,8 V com controle de carga, como realizado anteriormente.

Na **FIGURA 29** estão mostradas as imagens obtidas dos eletrodos de PI:IMZ. O eletrodo **100PI:0IMZ (FIGURA 29(a))** apresenta uma estrutura globular característica do PPI dopado com ânions DBS^{-27, 106}. Para os demais eletrodos, foi observado que a presença de IMZ altera a morfologia do filme obtido; o eletrodo **90PI:10IMZ (FIGURA 29(b))** manteve a estrutura globular similar ao eletrodo de PPI puro, embora observado que a superfície está mais homogênea, provavelmente devido a polimerização mais lenta em consequência da presença de IMZ. Conforme a quantidade de IMZ aumenta em relação ao PI, como pode ser verificado na **FIGURA 29(c-d)**, para os eletrodos **75PI:25IMZ** e **50PI:50IMZ**, respectivamente, a superfície ainda mantém a morfologia com uma estrutura do tipo globular, porém foi observado que os glóbulos são maiores e possuem uma forma distorcida do PPI puro (**FIGURA 29(a)**). No eletrodo **50PI:50IMZ**, foi observado o crescimento de pequenas estruturas com formato de cone sobre os glóbulos primários, observado com maior detalhe na **FIGURA 29(f)**. Essas estruturas parecem ter crescido diretamente sobre os glóbulos primários e de distribuição heterogênea; é possível observar que alguns cones estão completamente fechados e outros abertos, sugerindo que esses cones são estruturas ocas, que podem potencializar algumas propriedades do PPI, como por exemplo, as propriedades pseudocapacitivas, discutidas adiante.

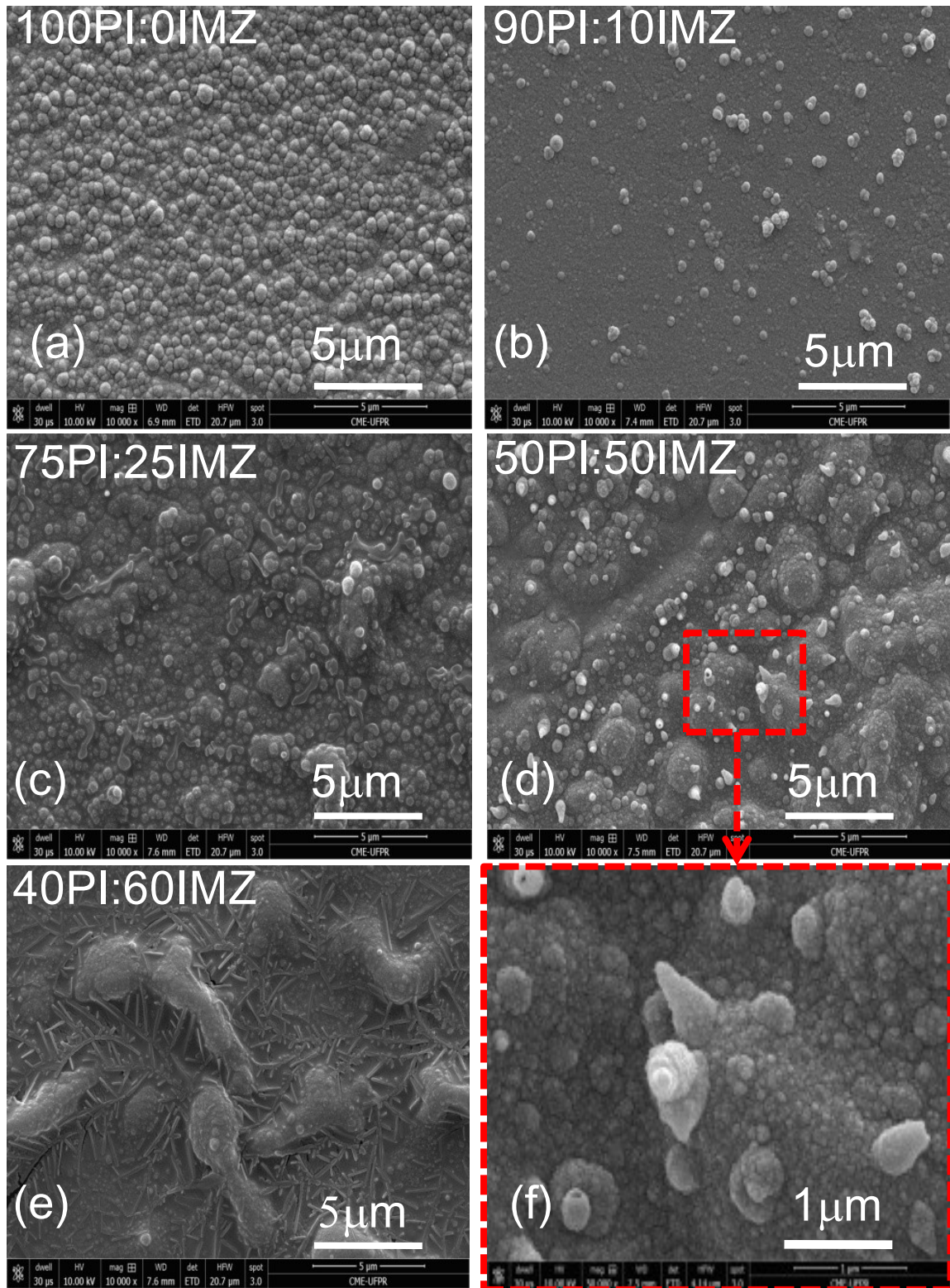


FIGURA 29. Imagens de MEV representativas da superfície dos eletrodos modificados com diferentes proporções de PI:IMZ: (a) 100PI:0IMZ, (b) 90PI:10IMZ, (c) 75PI:25IMZ, (d e f) 50PI:50IMZ e (d) 40PI:60IMZ obtidos a 0,8 V vs Ag/AgCl/ Cl^-_{sat} com deposição controlada por carga ($31,8 \text{ mC cm}^{-2}$).

Embora essa técnica não permita definir a identidade química dessas estruturas, devido às semelhanças entre as moléculas de PI e IMZ (**FIGURA 2**), as imagens de MEV estão de acordo com a caracterização eletroquímica e o estudo cinético para formação dos filmes poliméricos, sugerindo que a presença do IMZ tem um grande efeito na morfologia dos materiais obtidos, como consequência das alterações no processo de eletropolimerização do PI.

A morfologia observada na superfície do eletrodo **40PI:60IMZ (FIGURA 29(e))**, mostra claramente esta influência do IMZ. A morfologia obtida apresenta características distintas dos demais eletrodos, sendo possível observar o crescimento de pequenas estruturas alongadas.

A fim de investigar a composição química dos eletrodos, foram realizadas medidas de XPS e os espectros estão apresentados na **FIGURA 30(a)**. Foi observado que em todas as amostras estão presentes os sinais característicos de N1s (~400,5 eV), C1s (~284.7 eV) ambos atribuídos a estrutura polimérica do PPI e o pico de O1s (~533 eV) atribuído a oxidação da superfície do PPI^{12, 85, 94}.

Uma das diferenças estruturais entre o PI e o IMZ é a presença de um nitrogênio a mais na molécula de IMZ em relação ao PI. Para verificar possíveis alterações na quantidade de nitrogênio em cada eletrodo, as porcentagens de carbono, nitrogênio e oxigênio foram determinadas e os resultados estão apresentados na **TABELA 7**.

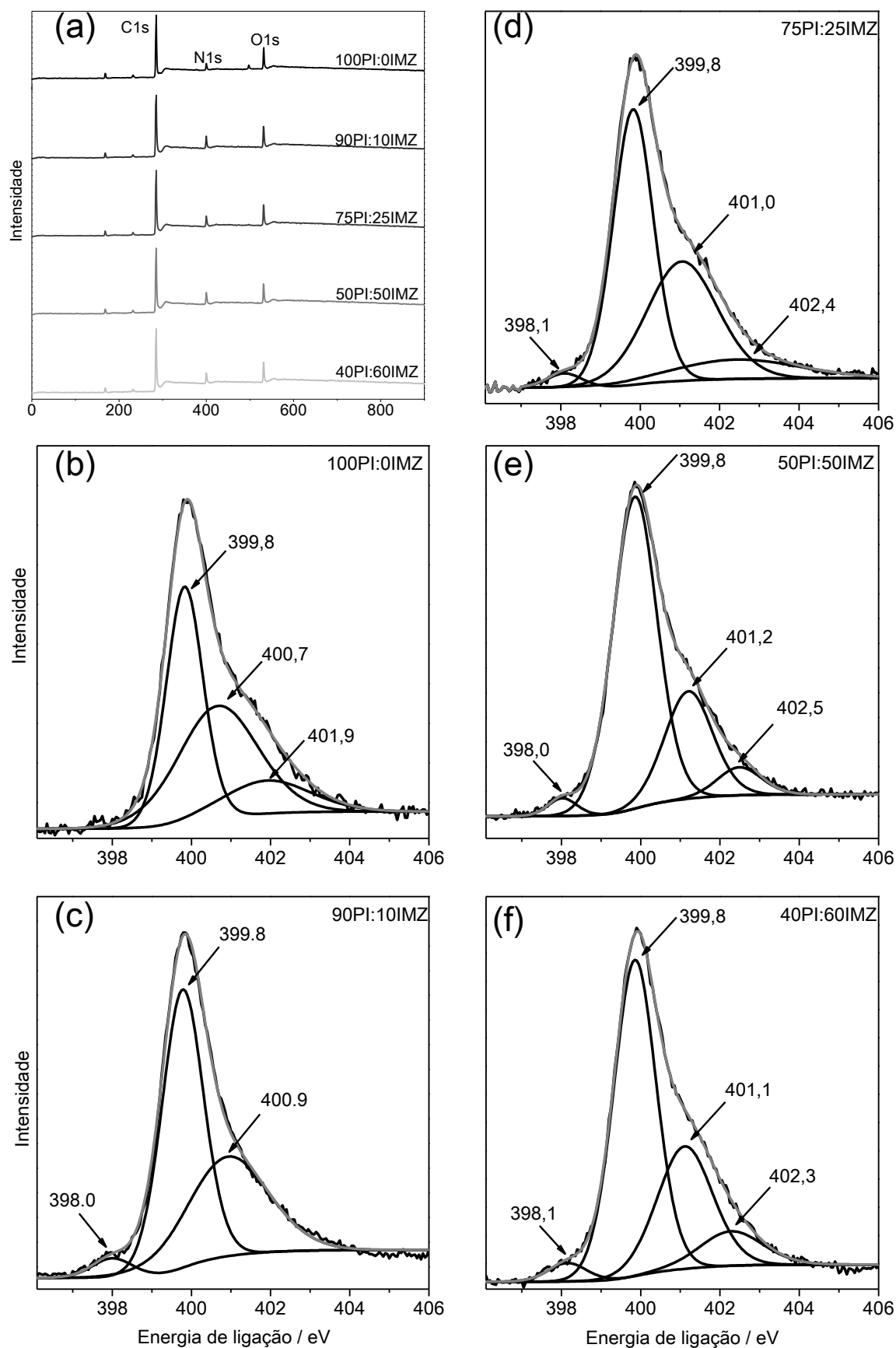


FIGURA 30. Espectros XPS de (a) região ampla do espectro para todas os eletrodos, (b) N1s para 100PI:0IMZ, (c) N1s para 90PI:10IMZ, (d) N1s para 75PI:25IMZ, (e) N1s para 50PI:50IMZ e (f) N1s para 40PI:60IMZ, respectivamente.

TABELA 7. Resultados obtidos a partir dos experimentos de XPS para os eletrodos de PPI:IMZ

Eletrodo	C %	N %	O %	C=N / -NH %
100PI:0IMZ	83,8	5,8	10,4	0
90PI:10IMZ	82,6	8,3	9,1	2.5
75PI:25IMZ	82,7	8,1	9,2	4.5
50PI:50IMZ	83,0	9,1	7,9	5.9
40PI:60IMZ	82,6	8,5	8,9	6.3

A porcentagem de cada elemento encontrada nos eletrodos de PPI:IMZ indica um aumento da quantidade de nitrogênio em relação ao eletrodo de PPI puro (**100PI:0IMZ**), enquanto que a quantidade de carbono é praticamente equivalente em todos os materiais. Esse aumento na quantidade de nitrogênio pode ser associado a presença de moléculas de IMZ inseridas na cadeia polimérica do PPI.

A **FIGURA 30(b-f)** mostra a deconvolução dos picos atribuídos ao N1s para todos os eletrodos, apresentando a contribuição de três componentes diferentes para os eletrodos **100PI:0IMZ** e **90PI:10IMZ** (**FIGURA 30(b-c)**) e quatro componentes para os demais **75PI:25IMZ**, **50PI:50IMZ** e **40PI:60IMZ** (**FIGURA 30(d-f)**). As componentes resultantes do pico de N1s em 398,1, 399,8, 401,1 e 402,4 eV são atribuídas as ligações (C=N), (-NH), (-NH⁺) e (=NH⁺), respectivamente.^{94, 107} Essas ligações podem ser associadas à estrutura quinóide de iminas (C=N) e à estrutura benzóide em aminas (-NH). As duas últimas por sua vez, são atribuídas à protonação das estruturas benzóide em aminas (-NH⁺) e quinóide em iminas (=NH⁺), que são associadas à presença das estruturas polarônicas e bipolarônicas do PPI¹².

A ausência da componente em 402,4 eV nos materiais **100PI:0IMZ** e **90PI:10IMZ** sugere que o aumento da proporção de IMZ na eletrossíntese contribui para a formação de níveis maiores de oxidação do polímero, uma vez que essa componente está associada à presença da estrutura bipolarônica do PPI. Além disso, o pico em 398,1 eV foi observado apenas nos materiais obtidos na presença de IMZ (**FIGURA 30(c-f)**), sugerindo que moléculas de IMZ podem estar sendo inseridas na cadeia polimérica do PPI, não atuando apenas como um inibidor da reação de eletropolimerização, mas também fazendo parte do material final.

Para investigar mais detalhes nas alterações da estrutura polimérica dos materiais derivados de PI:IMZ, os eletrodos modificados foram analisados por espectroscopia Raman e os espectros obtidos estão apresentados na **FIGURA 31**. Esta análise permitiu observar os sinais característicos do PPI, resumidos na **TABELA 8**.

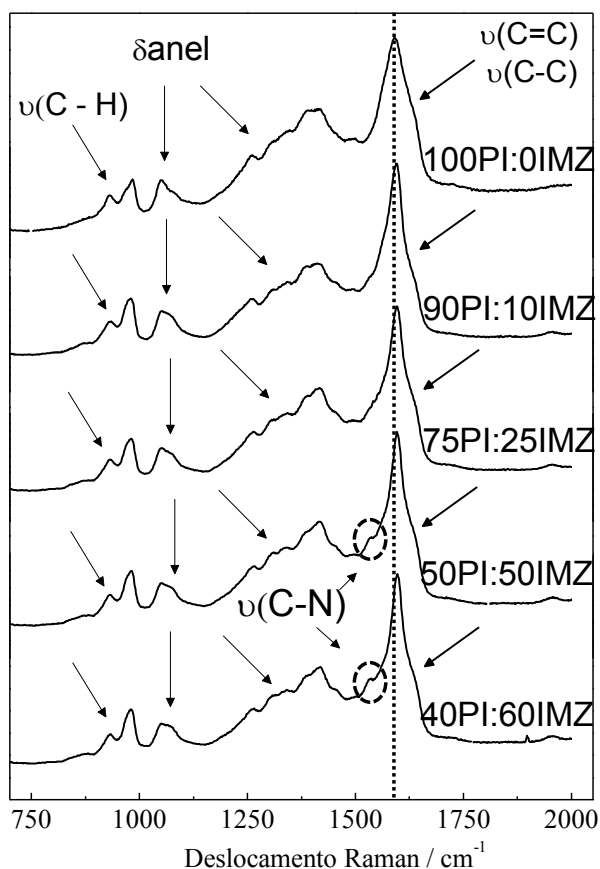


FIGURA 31. Espectros Raman obtidos dos eletrodos modificados com diferentes proporções entre PI:IMZ.

TABELA 8. Modos de vibração do PPI segundo a literatura ^{13, 108}.

Amostra PI:IMZ (mol:mol)	Atribuições e frequência das vibrações/estiramentos / cm ⁻¹						
	ν(C=C)	ν(C – C)	δanel reduzido	δanel oxidado	δanel / benzóide	δC – H fora do plano / quinóide	Razão entre as bandas: δanel oxidado / δanel reduzido
100:0	1590	1638	1050	1080	983	930	1,0
90:10	1594	1634	1051	1080	979	931	3,5
75:25	1596	1634	1051	1076	980	931	2,7
50:50	1598	1636	1051	1074	981	932	2,7
40:60	1600	1636	1051	1073	980	932	3,2
Literatura	1557	1620	1044	1081	990	925-933	-

ν - vibração; δ - estiramento.

De forma geral, os espectros obtidos das amostras sintetizadas na presença e ausência de IMZ são semelhantes, sugerindo que não ocorreu uma modificação drástica na estrutura polimérica do PPI, no entanto, algumas observações interessantes sobre os materiais obtidos estão descritas a seguir:

- i) a banda em 980 cm^{-1} é associada à deformação dos anéis benzóides no PPI e a banda em 930 cm^{-1} à deformação dos anéis quinóides e estão presentes em todos os espectros, sugerindo que a cadeia polimérica apresenta partes na forma oxidada e outras na forma neutra^{13, 109};
- ii) a banda na região de 1590 cm^{-1} no espectro do **100PI:0IMZ** está deslocada cerca de 10 cm^{-1} para regiões de maior frequência nas amostras contendo IMZ. Esta banda é atribuída à sobreposição dos sinais provenientes da presença de estruturas polarônicas e bipolarônicas. Quanto mais deslocado para a direita (maiores frequências), significa que maior é o nível de oxidação do polímero^{13, 108, 109}, corroborando os estudos de XPS, que indicaram a formação de maiores níveis de oxidação na presença de IMZ;
- iii) as bandas em torno de 1050 e 1080 cm^{-1} são resultantes das vibrações da forma reduzida e oxidada do PPI, respectivamente e estão presentes em todos os espectros, sugerindo a formação de diferentes estados de oxidação; quando o polímero está presente totalmente na sua forma neutra (reduzida), só uma banda é observada em 1044 cm^{-1} ^{13, 108, 110}. A partir da razão entre essas bandas ($1080\text{ cm}^{-1} / 1050\text{ cm}^{-1}$) é possível determinar o nível de oxidação do polímero. Na **TABELA 8** estão descritos os valores encontrados para cada amostra, mostrando que os materiais obtidos na presença de IMZ possuem um nível de oxidação superior ao PPI puro (**100PI:0IMZ**).
- iv) o banda em 1530 cm^{-1} associada às vibrações da ligação (C-N)¹¹¹ aumenta de intensidade de acordo com a concentração de IMZ (indicado por um círculo pontilhado na **FIGURA 31**), sugerindo a presença de IMZ na estrutura polimérica.

Baseado nas observações descritas acima, sugere-se que os materiais obtidos apresentam uma mistura de estruturas no estado neutro e oxidado, atribuído à presença de defeitos na cadeia polimérica e a intervalos de conjugação diferentes. Como resultado o polímero possui sítios onde estruturas quinóides estão presentes e em outros a forma benzóide do PPI é favorecida. Cabe ressaltar que os deslocamentos Raman do PPI são dependentes das condições de síntese, o que justifica o deslocamento dos sinais encontrados para o PPI neste trabalho em relação aos dados da literatura.

A caracterização eletroquímica, estrutural e morfológica dos eletrodos derivados de PPI / IMZ, indicam que o IMZ altera o processo de polimerização e as

características dos materiais. Desse modo, um mecanismo foi proposto para a copolimerização entre PI/IMZ (**FIGURA 32**), baseado no mecanismo de eletropolimerização do PPI proposto por Diaz e colaboradores ¹⁹.

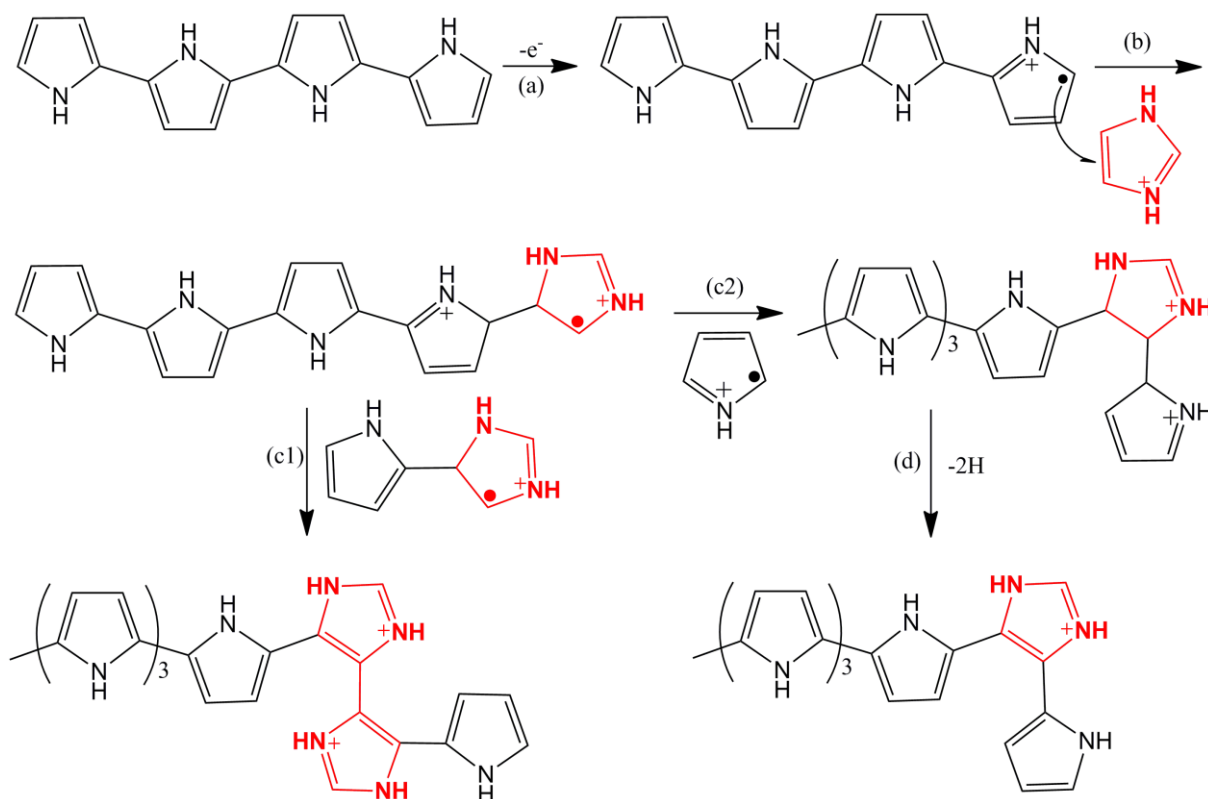


FIGURA 32. Mecanismo proposto para inserção de IMZ na cadeia polimérica do PPI.

A inserção do IMZ pode ocorrer em qualquer etapa do processo de polimerização, o mecanismo de acoplamento de uma molécula de IMZ em estruturas tetrâmeras contendo quatro anéis pirrólicos está descrito na **FIGURA 32**. Em meio ácido, o IMZ está protonado e a aplicação de 0,8 V não é suficiente para promover sua eletropolimerização, como discutido anteriormente (**FIGURA 27**). Assim, um mecanismo baseado no ataque radicalar dos oligômeros oxidados de PI à estrutura protonada de IMZ é plausível. Neste mecanismo, o radical ataca a dupla ligação na

posição C5 do anel de IMZ protonado, formando um radical instável

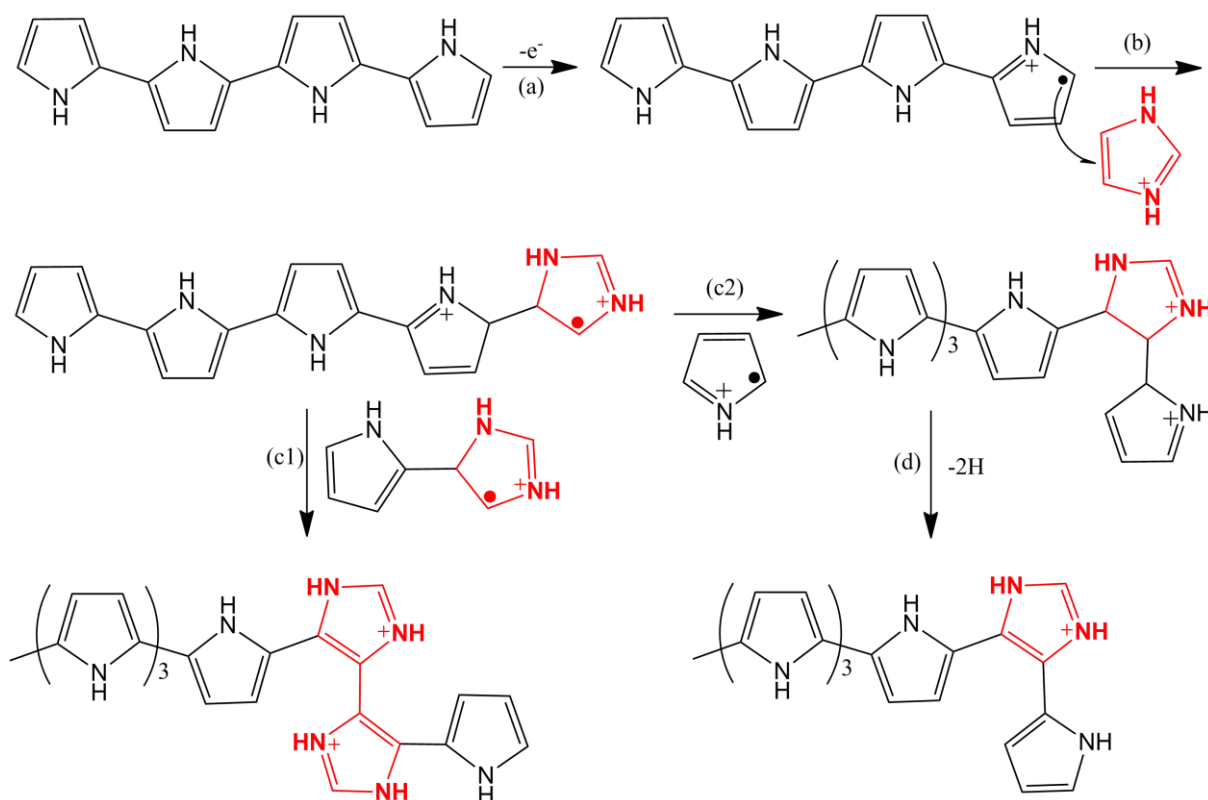


FIGURA 32(a-b). De acordo com Aldabbagh e colaboradores a ciclização radicalar de *n*-alquilimidazol é regioseletiva, favorecendo a reação na posição C5 em relação a posição C2^{112, 113}. Com base nisso, no mecanismo proposto a reação entre o PI e o IMZ protonado ocorre na posição C5, seguido pela reação com outro radical de PI e pela perda de dois prótons, restaurando a aromaticidade do anel de IMZ e do PI (**FIGURA 32(c2)**). Ou pode ocorrer a reação com o radical de IMZ-PI, tornando a estrutura menos reativa para polimerização, devido à presença de mais uma molécula de IMZ (**FIGURA 32(c1)**), justificando a diminuição de sítios ativos disponíveis para polimerização na superfície do eletrodo, como discutido anteriormente no tratamento cinético da reação de eletropolimerização.

Essas estruturas oligoméricas de PI contendo IMZ podem ser re-oxidadas e dar continuidade ao crescimento da cadeia polimérica (**FIGURA 33(a)**), resultando na formação de um copolímero constituído de PPI e IMZ.

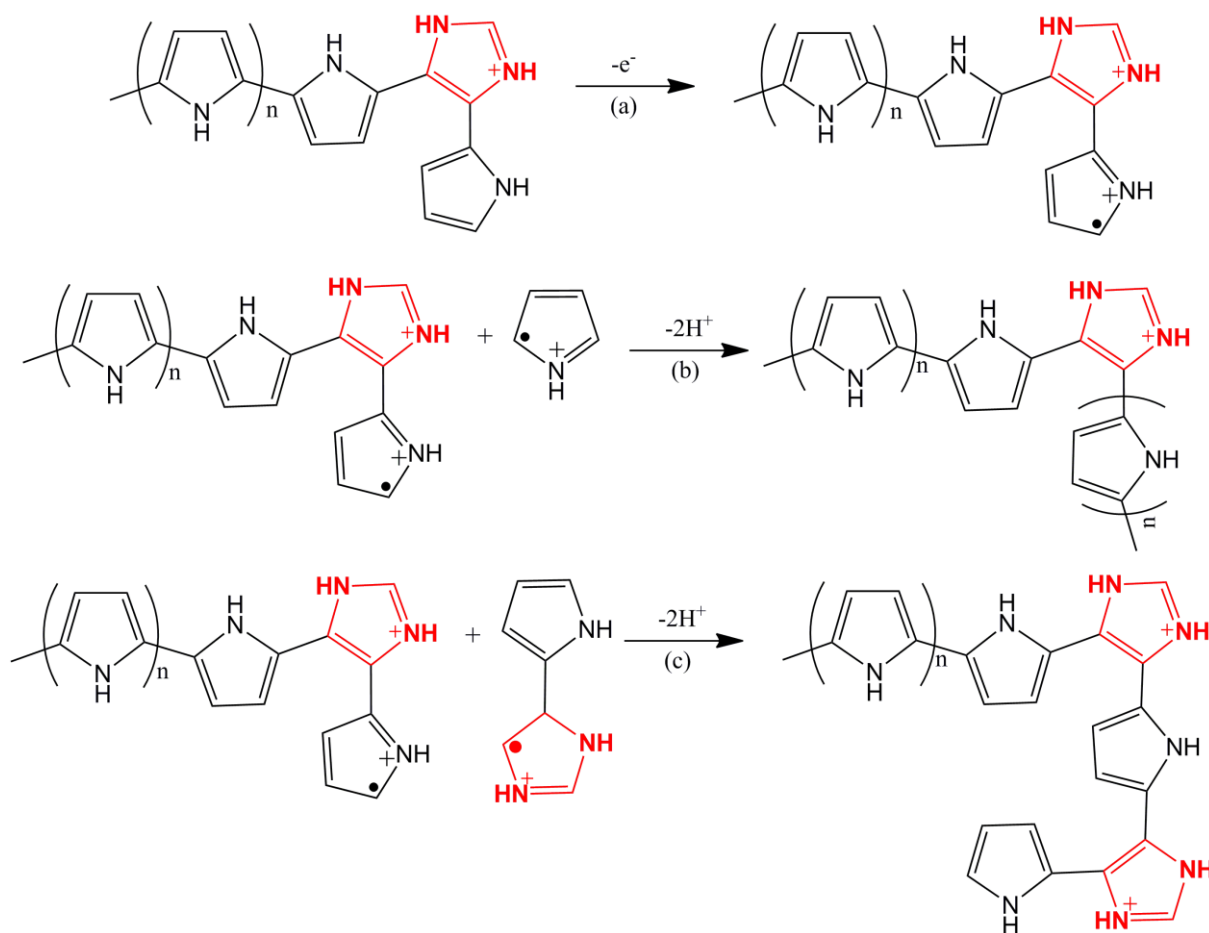


FIGURA 33. Mecanismo proposto para o crescimento da cadeia polimérica de PI/IMZ, baseado no mecanismo de eletropolimerização proposto por Diaz e colaboradores¹⁹.

De acordo com as etapas **b** e **c** apresentadas na **FIGURA 33**, o IMZ pode ser inserido em maior ou menor quantidade na cadeia polimérica, logo a quantidade de moléculas de IMZ inseridas pode ser relacionada com a proporção de IMZ na solução de síntese. Além disso, se o anel de PI ligado a posição C4 do anel de IMZ reage com outro anel de PI, o crescimento da cadeia polimérica se dá pelos dois lados (**b**). Em contrapartida, se a reação ocorrer com um radical de PI-IMZ, a reatividade do oligômero tende a diminuir e apenas um lado da cadeia oligomérica pode dar continuidade a reação de crescimento do polímero (**c**). Isso está de acordo com os resultados obtidos por MEV, indicando que a presença de IMZ pode originar estruturas poliméricas mais organizadas.

A análise da formação das estruturas polarônicas e bipolarônicas provenientes da oxidação do PPI / IMZ está apresentada na **FIGURA 34**. A partir da

análise das estruturas neutras, polarônicas e bipolarônicas do copolímero PPI:IMZ, algumas observações podem ser feitas:

i) a formação das estruturas polarônicas e bipolarônicas não favorecem a formação de ligações do tipo C=N-H; nos resultados de XPS a deconvolução do pico de N mostrou que a componente em 398,1 eV, atribuída à essa ligação, só foi observada quando o polímero é obtido na presença de IMZ, sugerindo a presença de IMZ na estrutura polimérica;

ii) a componente em 402,4 eV associada às estruturas bipolarônicas e aos defeitos estruturais, isto é, a estrutura quinóide protonada ($=N^+-H$), indica um estado mais oxidado do polímero, mas também pode ser associada à presença de IMZ protonado na estrutura de PPI.

iii) por fim, a proporção entre as componentes 398,1 eV e 399,9 eV, (C=N/-NH) (**TABELA 7**) aumenta com a quantidade de IMZ de 0, 2,5, 4,5, 5,9 e 6,3 % para os eletrodos **100PI:0IMZ**, **90PI:10IMZ**, **75PI:25IMZ**, **50PI:50IMZ** e **40PI:60IMZ**, respectivamente. Estas observações corroboram o mecanismo proposto, sugerindo a formação de um copolímero entre PPI/IMZ.

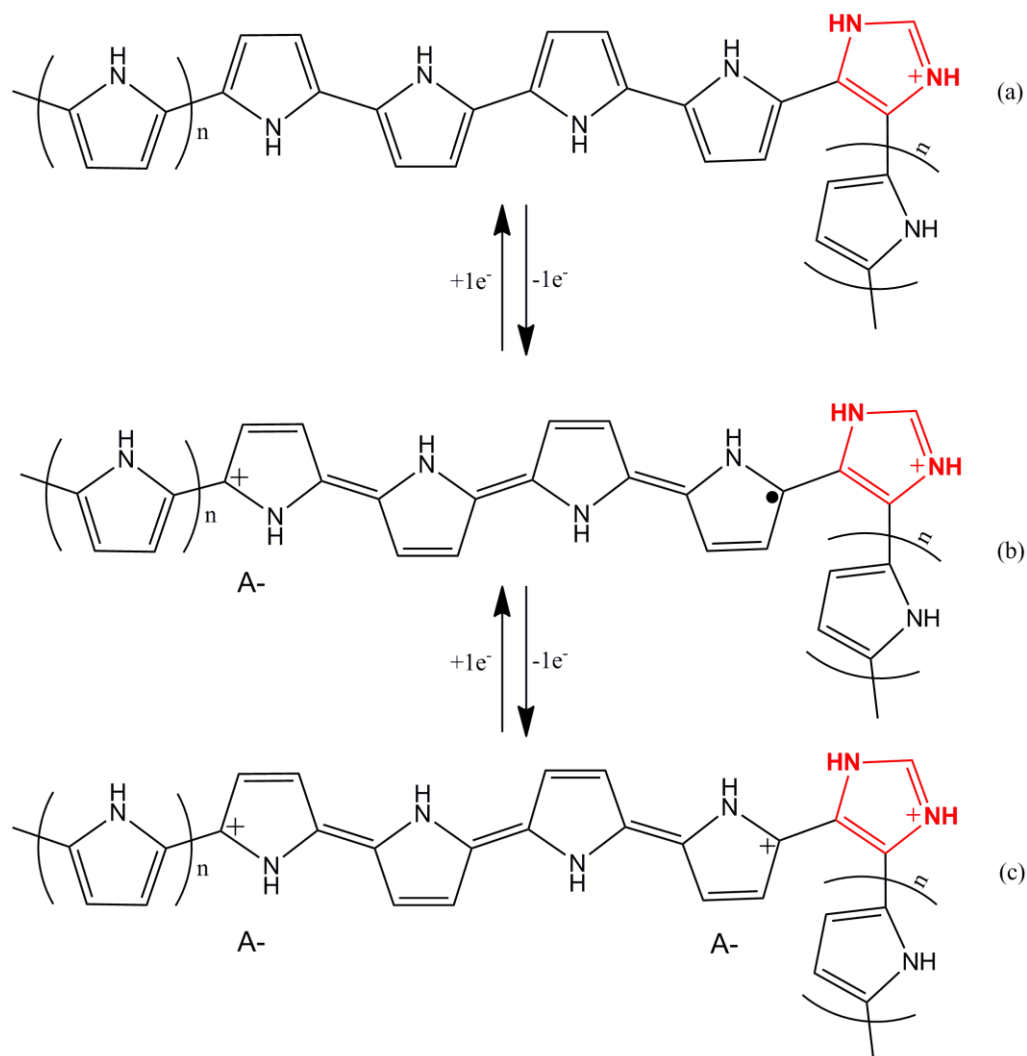


FIGURA 34. Estrutura polarônicas do PPI com uma molécula de IMZ inserida na cadeia polimérica. (A-) representa o contra-ânion inserido na matriz polimérica durante os processos de oxidação e redução para estabilização das cargas.

De fato, o IMZ tem um papel importante na reação com o PI, alterando os processos de eletropolimerização e modificando significativamente a morfologia dos eletrodos, favorecendo a formação do polímero em níveis maiores de oxidação. Além disso, a presença de IMZ na estrutura polimérica amplia a gama de aplicações desses materiais, por exemplo, o desenvolvimento de materiais com propriedades catalíticas nas reações com ésteres de fosfato, devido à presença do sítio ativo de IMZ e serão discutidas na PARTE III. Ainda, as alterações morfológicas e estruturais dos materiais podem alterar a propriedades pseudocapacitivas dos eletrodos e serão discutidas a seguir.

A eletroatividade dos eletrodos de PPI:IMZ e a influência da presença de IMZ na cadeia polimérica foram investigadas por voltametria cíclica em solução de H_2SO_4 1 mol L^{-1} e os resultados estão apresentados na **FIGURA 35**. Foi observado que todos os eletrodos modificados com PPI:IMZ possuem uma forma quase retangular com um processo de oxidação / redução na região de 0,5 V, sugerindo um comportamento pseudocapacitivo^{55, 77}. A princípio não há uma indicação direta que esse processo seja resultado da oxidação ou redução do IMZ na estrutura polimérica, uma vez que também está presente no eletrodo **100PI:0IMZ**, embora apresente menor intensidade (**FIGURA 35(a)**). A presença de IMZ nos eletrodos modificados resulta na definição dos processos redox e maior reversibilidade com a diminuição no ΔE_{pico} , que pode ser atribuído às diferenças na morfologia dos eletrodos, como foi observado nas imagens de MEV (**FIGURA 29**).

Na **FIGURA 35(b)** estão apresentados os voltamogramas obtidos em diferentes velocidades de varredura (10 até 100 mV s^{-1}) do eletrodo modificado **50PI:50IMZ**. Foi observado que mesmo em altas velocidades de varredura o eletrodo mantém o perfil voltamétrico, sugerindo uma excelente reversibilidade eletroquímica^{55, 77}. Um pequeno deslocamento dos processos de oxidação / redução com o aumento da velocidade, pode ser associado com efeitos da interação entre os íons do eletrólito com o material ativo na superfície do eletrodo. Isto é, quando altas velocidades de varredura são impostas ao material os processos cinéticos eletroquímicos não acompanham a rápida variação no potencial, de maneira que nem todos os sítios eletroativos do material possam interagir com os íons do eletrólito, resultando no deslocamento do E_{pico} e diminuição no desempenho do eletrodo⁷⁷. O mesmo comportamento foi observado para os demais eletrodos de PPI/IMZ e constam no **ANEXO II**.

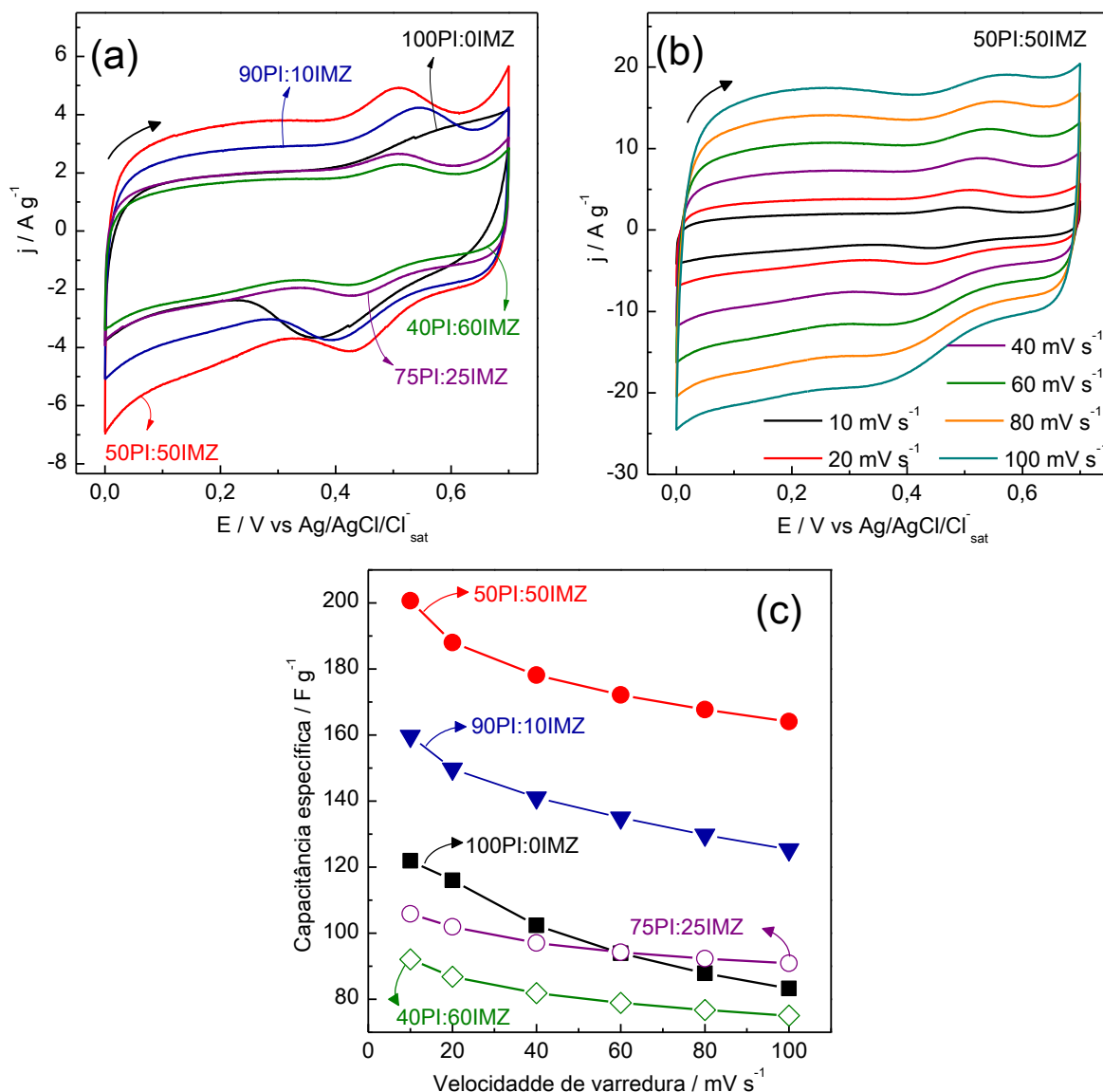


FIGURA 35. (a) Voltamogramas obtidos a 20 mV s⁻¹ entre 0 e 0,7 V vs Ag/AgCl/Cl⁻_{sat} dos eletrodos modificados em diferentes proporções entre PI e IMZ. (b) Curvas voltamétricas obtidas em diferentes velocidades de varredura (10-100 mV s⁻¹) do eletrodo **50PI:50IMZ**. (c) Capacitância específica obtidas por voltametria cíclica em diferentes velocidades de varredura dos eletrodos modificados por PI:IMZ em diferentes proporções. Eletrólito de suporte: H₂SO₄ 1 mol L⁻¹.

Os experimentos por VC demonstraram que o material apresenta um comportamento pseudocapacitivo característico de polímeros condutores. Assim, os valores de capacitância específica dos eletrodos de PPI:IMZ foram determinados por VCs (**EQUAÇÃO 2**) e estão apresentados na **FIGURA 35(c)**. Foi observado que para todas as proporções entre PI e IMZ os valores de C_s diminuem com o aumento da velocidade de varredura. Esse comportamento é observado em materiais com propriedades pseudocapacitivas, consequente da lenta resposta faradaica quando

altas velocidades são impostas, impedindo a completa intercalação dos íons na estrutura do material ativo e prejudicando o desempenho eletroquímico dos eletrodos^{55, 77}. Em todas as velocidades de varredura analisadas, o eletrodo modificado **50PI:50IMZ** apresentou os maiores valores de C_s . Os máximos valores obtidos a 10 mV s^{-1} foram 122, 160, 105, 201 e 92 F g^{-1} para os eletrodos **100PI:0IMZ**, **90PI:10IMZ**, **75PI:25IMZ**, **50PI:50IMZ** e **40PI:60IMZ**, respectivamente.

O incremento no valor de C_s do eletrodo **50PI:50IMZ**, indica um melhor desempenho eletroquímico em relação aos demais e pode ser atribuída ao aumento nos níveis de oxidação do polímero na presença de IMZ, resultando na melhora das propriedades condutoras e capacitivas do material. Embora o IMZ não possua um comportamento eletroativo na região estudada, o efeito inibidor nos núcleos de crescimento do polímero resulta em morfologias distintas e mais organizadas, que podem estar contribuindo para o processo de intercalação iônica, melhorando as propriedades pseudocapacitivas.

Considerando o valor máximo de C_s do eletrodo **50PI:50IMZ** (201 F g^{-1}), este apresentou desempenho superior aos eletrodos de PPI descritos na (**TABELA 4**) obtidos via síntese eletroquímica. O uso do IMZ no desenvolvimento de supercapacitores não é difundido em literatura, dificultando a comparação desse trabalho. Entretanto, Huang e colaboradores utilizaram o IMZ como inibidor da reação de polimerização do EDOT, obtendo estruturas mais organizadas. Os eletrodos de PEDOT apresentaram valor máximo de C_s 124 F g^{-1} ⁵⁴.

A caracterização por EIS foi realizada para auxiliar na compreensão dos processos eletroquímicos que ocorrem na interface eletrodo / solução dos materiais de PPI:IMZ. O diagrama de Nyquist dos eletrodos disposto na **FIGURA 36(a)** apresentou um comportamento típico de polímeros condutores, com um semicírculo na região de alta frequência devido aos processos faradaicos que ocorrem na interface eletrodo / solução e uma linha reta nas regiões de baixa frequência atribuída ao armazenamento de carga dentro do polímero, durante os processos de oxidação / redução para manter a neutralidade de cargas^{90, 114}.

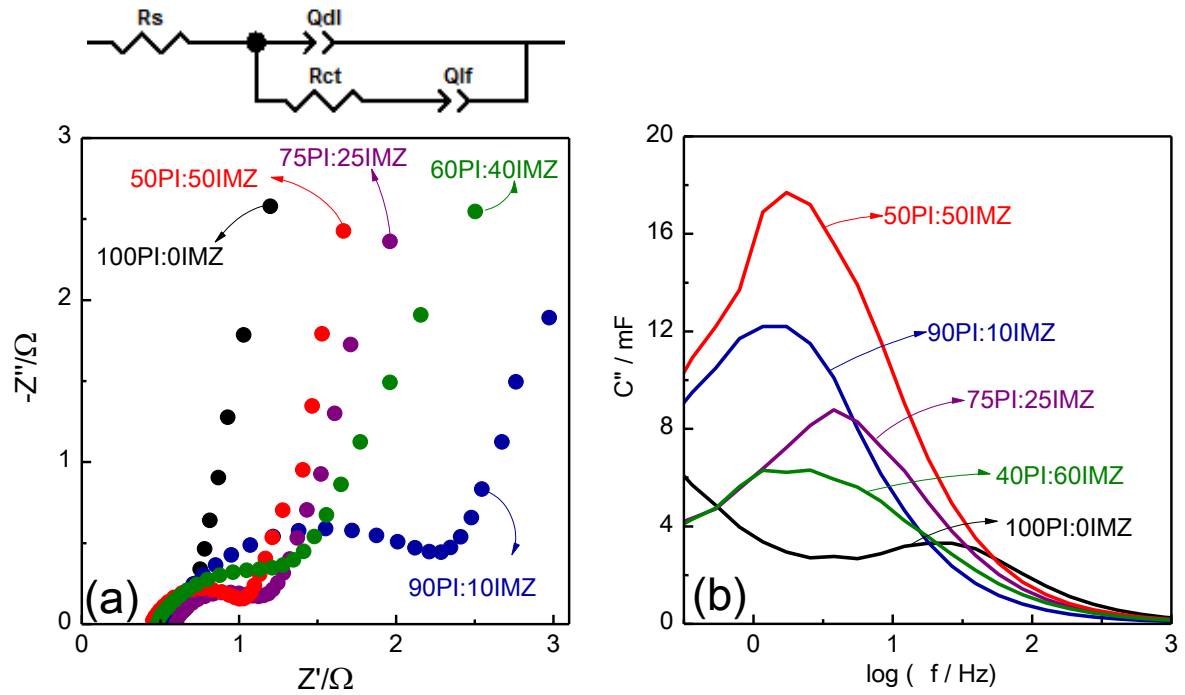


FIGURA 36. (a) Diagramas de Nyquist para os eletrodos de PPI:IMZ; (b) Parte imaginária da capacitância complexa em relação ao log da frequência para os eletrodos de PPI:IMZ, a partir dos quais é possível obter os valores de relaxação dielétrica (τ_0).

O diâmetro do semicírculo aumenta nas amostras contendo IMZ sugerindo que o processo de transferência de carga na interface eletrodo / solução é prejudicado devido à presença de uma espécie não eletroativa no material. Considerando isso, os dados de impedância complexa foram convertidos em dados de capacitância complexa utilizando a **EQUAÇÃO 5**¹¹⁵.

$$C^*(w) = \frac{1}{jwZ^*(w)} \quad \text{EQUAÇÃO 5}$$

A parte imaginária da capacitância complexa (**FIGURA 36(b)**) corresponde à perda dielétrica da solução devido ao movimento de rotação das moléculas do eletrólito¹¹⁶. O pico que pode ser observado em todas as amostras está relacionado com o tempo de relaxação dielétrica (τ_0), que representa o tempo necessário para descarga completa da energia armazenada no capacitor e pode ser calculada segundo a **EQUAÇÃO 6**

$$\tau_0 = \frac{1}{f_0} \quad \text{EQUAÇÃO 6}$$

em que f_0 é a frequência no ponto máximo do pico ^{117, 118}. Os valores de τ_0 estão apresentados na **TABELA 9**.

TABELA 9. Parâmetros calculados a partir das análises de EIS dos eletrodos de PPI:IMZ.

ELETRODO	R_s/Ω	R_{ct}/Ω	$Q_{dl}/F\ s^{-1}$	n_{dl}	$Q_{lf}/F\ s^{-1}$	n_{lf}	τ_0/s
100PI:0IMZ	0,45	0,21	0,0041	0,70	0,0095	0,89	0,04
90PI:10IMZ	0,52	2,00	0,0019	0,67	0,034	0,83	0,85
75PI:25IMZ	0,58	0,72	0,0033	0,64	0,026	0,84	0,27
50PI:50IMZ	0,44	0,67	0,0022	0,73	0,045	0,87	0,58
40PI:60IMZ	0,47	1,06	0,0033	0,66	0,022	0,75	0,58

Os valores de τ_0 aumentam com a presença de IMZ no filme polimérico (**TABELA 9**) sugerindo que o transporte de carga é mais lento na interface eletrodo / solução, corroborando a dependência do processo faradaico com a quantidade de IMZ no polímero.

Usando o CEE inserido na **FIGURA 36** e descrito em literatura para polímeros condutores^{89, 90}, foi realizada uma análise quantitativa dos parâmetros relacionados aos processos faradaicos e à quantidade de carga intercalada na matriz polimérica (**TABELA 9**). Considerando que o eletrólito de suporte e os contatos elétricos foram os mesmos em todos os experimentos, os valores de R_s podem ser relacionados com o transporte eletrônico no polímero (resistência ôhmica)¹¹⁹. Foi observado que os eletrodos **100PI:0IMZ** e **50PI:50IMZ** possuem os menores valores de R_s , sugerindo que o transporte de elétrons é favorecido nesses materiais. Os maiores valores de R_{ct} obtidos para os eletrodos com IMZ, confirmam a discussão quantitativa realizada anteriormente dos processos de transferência de carga na interface eletrodo / solução, devido à presença de uma espécie não eletroativa. Isto é, a presença de IMZ diminui o número de sítios eletroativos levando ao aumento nos valores de R_{ct} , entretanto, o eletrodo **50PI:50IMZ** apresentou o menor valor de R_{ct} dentre os eletrodos obtidos na presença de IMZ.

Os parâmetros Q_{dl} e n_{dl} permitem avaliar a capacitância de dupla camada dos materiais^{90, 120}. Os valores de Q_{dl} diminuem na presença de IMZ, que pode ser atribuído às mudanças morfológicas do filme polimérico, como observado nas imagens de MEV (**FIGURA 29**). Os valores de n_{dl} estão relacionados com a morfologia do filme polimérico, quanto mais próximo de uma unidade, mais homogêneo é o material¹²⁰. Embora não tenha sido possível observar uma relação entre a presença de IMZ e os valores de n_{dl} , todos os eletrodos apresentaram

valores em torno de 0,7, sugerindo a não homogeneidade dos filmes obtidos. No entanto, os eletrodos **100PI:0IMZ** e **50PI:50IMZ** possuem os maiores valores (0,70 e 0,73, respectivamente), indicando que esses apresentam uma distribuição de cargas mais homogênea dentre as proporções estudadas.

A capacitância em baixas frequências dos eletrodos também foi avaliada pelos parâmetros Q_{lf} e $n_{lf}^{90, 120}$. O aumento observado nos valores de Q_{lf} dos eletrodos contendo IMZ indicam um aumento na quantidade de carga intercalada na matriz polimérica, sugerindo que a presença de IMZ no PPI pode melhorar a resposta pseudocapacitiva dos materiais, sendo que o eletrodo **50PI:50IMZ** apresentou o maior valor de Q_{lf} . Os valores de n_{lf} estão relacionados com a distribuição das cargas intercaladas no filme polimérico e foram maiores para os eletrodos **100PI:0IMZ** e **50PI:50IMZ**, corroborando os resultados de n_{dl} , sugerindo que os sítios eletroativos são mais bem distribuídos sobre o filme polimérico melhorando a distribuição da carga intercalada. Desse modo, o desempenho eletroquímico do eletrodo **50PI:50IMZ** é resultado de uma contribuição de fatores, como o elevado valor de Q_{lf} e baixo valor de R_s e R_{ct} .

4.2.1 Conclusão parcial - Parte II

Os estudos cinéticos demonstraram que o IMZ possui efeito inibidor na eletrossíntese do PPI, diminuindo os sítios ativos disponíveis para o crescimento do polímero e consequentemente alterando a morfologia dos eletrodos. As análises por espectroscopia Raman e XPS sugerem a presença de IMZ na cadeia polimérica do PPI, indicando a formação de um copolímero entre PPI/IMZ e favorecendo a formação de materiais em níveis de maior oxidação.

O efeito sinérgico entre o PPI / IMZ em uma proporção equivalente (**50PI:50IMZ**) permitiu o aumento de 65 % da C_s do material em relação ao eletrodo **100PI:0IMZ**. De acordo com os estudos de EIS, a melhora no desempenho eletroquímico pode ser atribuída à diminuição nos valores de R_s , R_{ct} e aumento na quantidade de carga intercalada às baixas frequências (Q_{lf}). Embora os valores de R_s e R_{ct} do eletrodo **100PI:0IMZ** também sejam baixos e apresente um elevado valor de Q_{dl} , o desempenho inferior pode ser atribuído ao valor de Q_{lf} extremamente baixo.

PARTE III

4.3 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO IMZ NA POLIMERIZAÇÃO QUÍMICA DO PPI

Soluções contendo PI, IMZ e NaDBS foram analisadas por UV-VIS a fim de assegurar que esses compostos não influenciariam os resultados durante a realização dos experimentos cinéticos, para monitoramento da reação de polimerização. Os espectros obtidos estão apresentados na **FIGURA 37(a)**. Foi observado que o NaDBS apresenta uma banda de absorção em 260 nm na ausência e na presença de IMZ, de intensidade semelhante (0,37 e 0,41, respectivamente). A esta banda pode ser atribuída às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel benzênico do NaDBS ¹²¹. No entanto, nas soluções contendo PI essa banda diminui consideravelmente. Além disso, nas soluções com grandes quantidade de IMZ (acima da concentração **75PI:25IMZ**), foi observado a turbidez da solução, indicando que a interação entre o PI e o NaDBS é favorecida e pode ser responsável por aumentar a solubilidade de ambos em água.

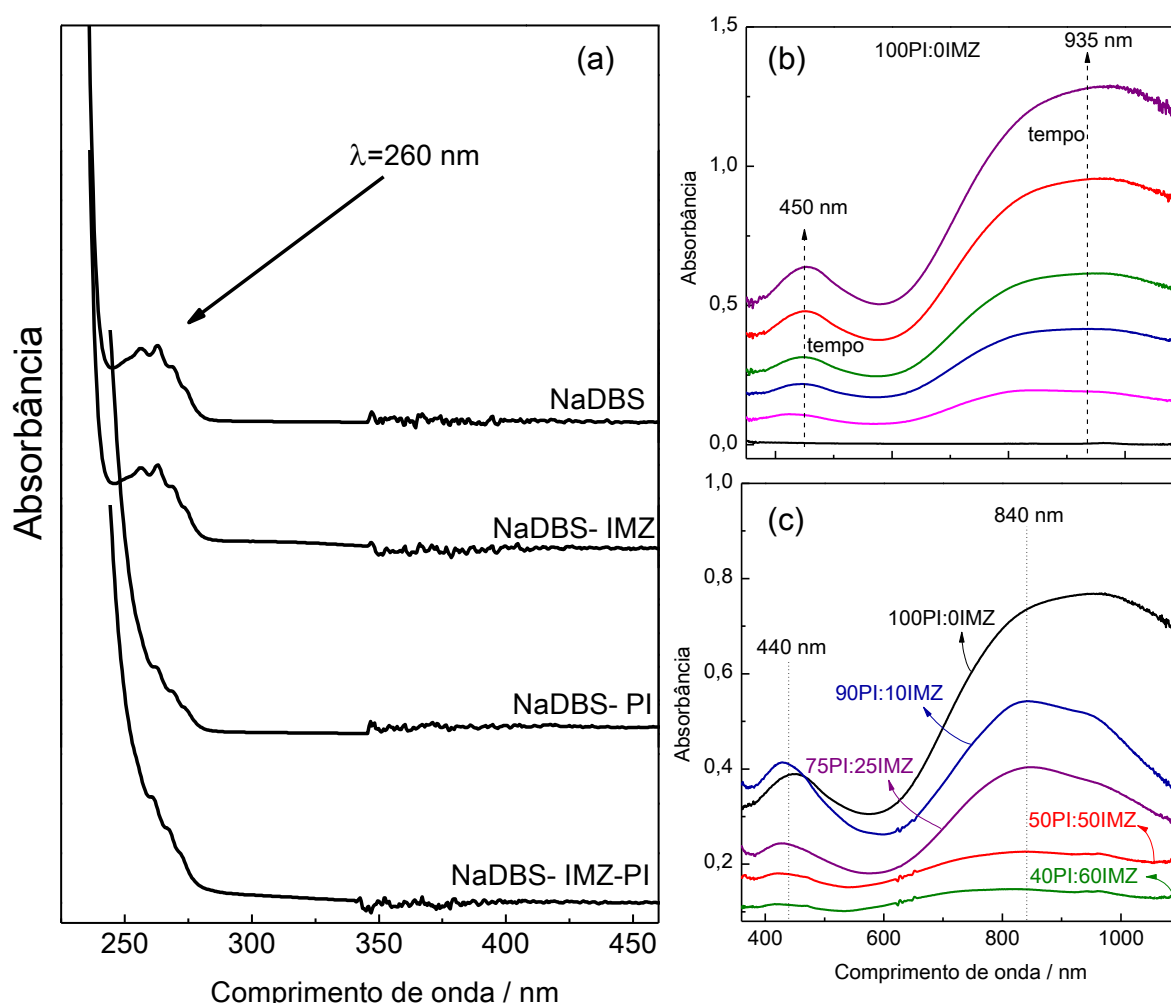


FIGURA 37. Espectros obtidos na região do UV-VIS para: (a) diferentes soluções contendo PI, IMZ e NaDBS (indicadas na figura); (b) variação da absorbância com o tempo durante a reação de polimerização do PPI; (c) deslocamento das bandas de absorção do PPI na presença de IMZ.

A reação de polimerização do PPI pode ser acompanhada por duas bandas diferentes na região de 450 e 935 nm (**FIGURA 37(b)**), associadas às transições da BV para um estado polarônico antiligante e a presença de estados bipolarônicos do PPI na região do *gap*, respectivamente^{13, 95}. O deslocamento hipsocrômico das bandas na presença de IMZ **FIGURA 37(c)** pode ser associada à uma diminuição no comprimento da conjugação das cadeias de PPI, diminuindo a densidade de estados intermediários na região do *gap*⁹⁵. Devido ao deslocamento das bandas características da formação do PPI na presença de IMZ, os comprimentos de onda escolhidos para o acompanhamento cinético da reação de polimerização foram 440 e 840 nm.

A síntese do PPI *via* reação química oxidativa apresenta um perfil cinético de pseudo-primeira ordem em relação ao monômero^{22, 23}. Na **FIGURA 38(a)** estão

apresentados os perfis cinéticos das reações na presença de diferentes proporções entre PI e IMZ. Todos os perfis apresentaram um comportamento característico de reações de pseudo-primeira ordem, de acordo com a literatura ²².

A lei de velocidade integrada que descreve o perfil cinético para uma reação de primeira ordem em relação aos produtos está apresentada na **EQUAÇÃO 7** e descreve a variação da concentração do PPI em função do tempo durante a formação do polímero, k é a constante de velocidade para a formação do polímero em s^{-1} , $[PPI]_{\infty}$ a concentração de PPI no infinito e $[PPI]_t$ a concentração de PPI no tempo t .

$$[PPI]_t = [PPI]_{\infty} \cdot (1 - e^{-kt}) \quad \text{EQUAÇÃO 7}$$

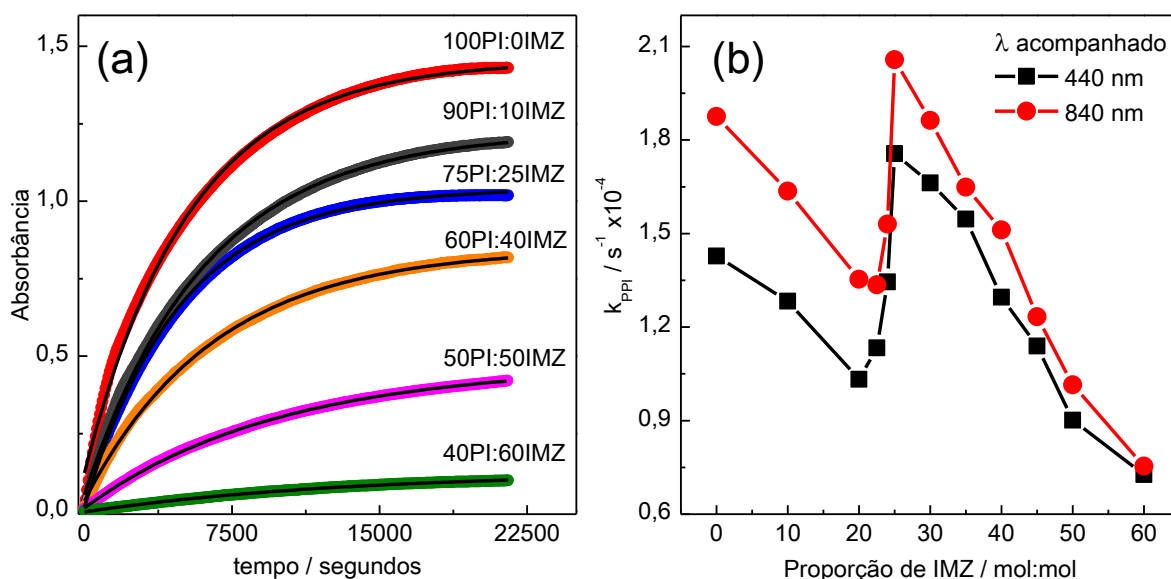


FIGURA 38. Curvas de absorbância em relação ao tempo obtidas em 840 nm durante a polimerização de PPI na presença de IMZ (a). As linhas pretas representam o ajuste teórico obtido para cada perfil. Em (b) estão dispostos os valores da constante de velocidade em relação à proporção de IMZ obtidas das curvas apresentadas em (a) para ambos comprimentos de onda acompanhados.

Os valores calculados para k_{PPI} em função da quantidade de IMZ estão mostrados na **FIGURA 38(b)**. Foi verificado que a presença de IMZ diminui a constante de velocidade para a formação do PPI. Esses resultados são similares aos estudos cinéticos eletroquímicos, os quais sugerem que o IMZ tem um efeito

inibidor na reação de eletropolimerização. O aumento inesperado do valor de k_{PPI} da proporção **75PI:25IMZ** ainda não pode ser explicado.

Para investigar a composição do material, foram realizados experimentos por XPS das amostras **100PI:0IMZ**, **75PI:25IMZ** e **50PI:50IMZ** e estão dispostos na **FIGURA 39**. Na região ampla do espectro de XPS foi observado as bandas características de nitrogênio (N1s), carbono (C1s) e oxigênio (O1s) em 400,5, 284,5 e 532,8 eV, respectivamente. A presença desses sinais pode ser atribuído à cadeia polimérica do PPI (N1s e C1s) e à oxidação da superfície do polímero (O1s) (**FIGURA 39 (a)**)^{12, 94}.

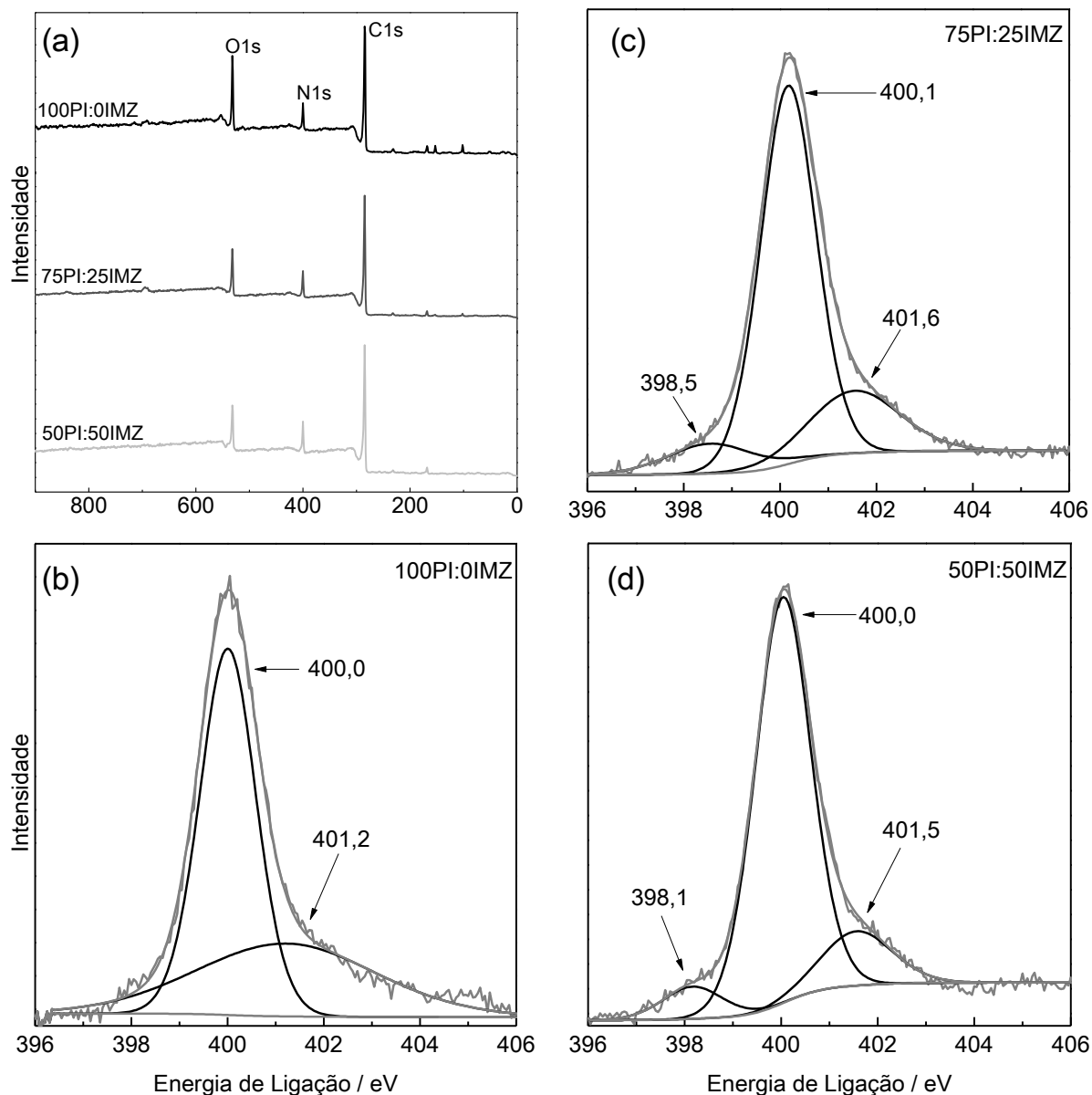


FIGURA 39. Espectros XPS de (a) região ampla do espectro para todas os eletrodos, (b) N1s para **100PI:0IMZ**, (c) N1s para **75PI:25IMZ**, (d) N1s para **50PI:50IMZ**.

A deconvolução da banda associada ao N1s resulta em duas componentes para a amostra **100PI:0IMZ** e três componentes para as amostras que contém IMZ (**FIGURA 40 (c-d)**). As contribuições em torno de 398,4, 400,0 e 401,5 eV podem ser atribuídas às ligações (C=N), (-NH) e (-NH⁺) e podem ser relacionadas com a estrutura quinóide em iminas, a estrutura benzóide em aminas e a protonação da estrutura benzóide, respectivamente^{12, 107}. Assim como foi observado nas amostras obtidas eletroquimicamente, a componente em 398 eV só está presente nas amostras que contém IMZ, sugerindo a formação de um copolímero entre PI e IMZ. A razão entre as componentes atribuídas às ligações C=N/-NH e a porcentagem de nitrogênio presente no material, aumentam de acordo com a quantidade de IMZ, sugerindo sua presença no polímero (**TABELA 10**).

TABELA 10. Resultados obtidos a partir das análises dos espectros de XPS das amostras de PPI:IMZ.

Parâmetro	Proporção PI:IMZ		
	100PI:0IMZ	75PI:25IMZ	50PI:50IMZ
C %	79,1	81,4	79,9
N %	7,5	8,7	9,5
O %	13,4	9,9	10,6
(C=N)/(-NH) %	0	10,3	17,8

Os efeitos do IMZ na forma, tamanho e distribuição das partículas dos materiais foram analisados por MET e as imagens obtidas estão mostradas na **FIGURA 40**. Foi verificado que as partículas poliméricas estão homogeneamente distribuídas, com tamanho inferior a 200 nm, embora não tenha sido observada nenhuma alteração morfológica significativa associada à presença de IMZ.

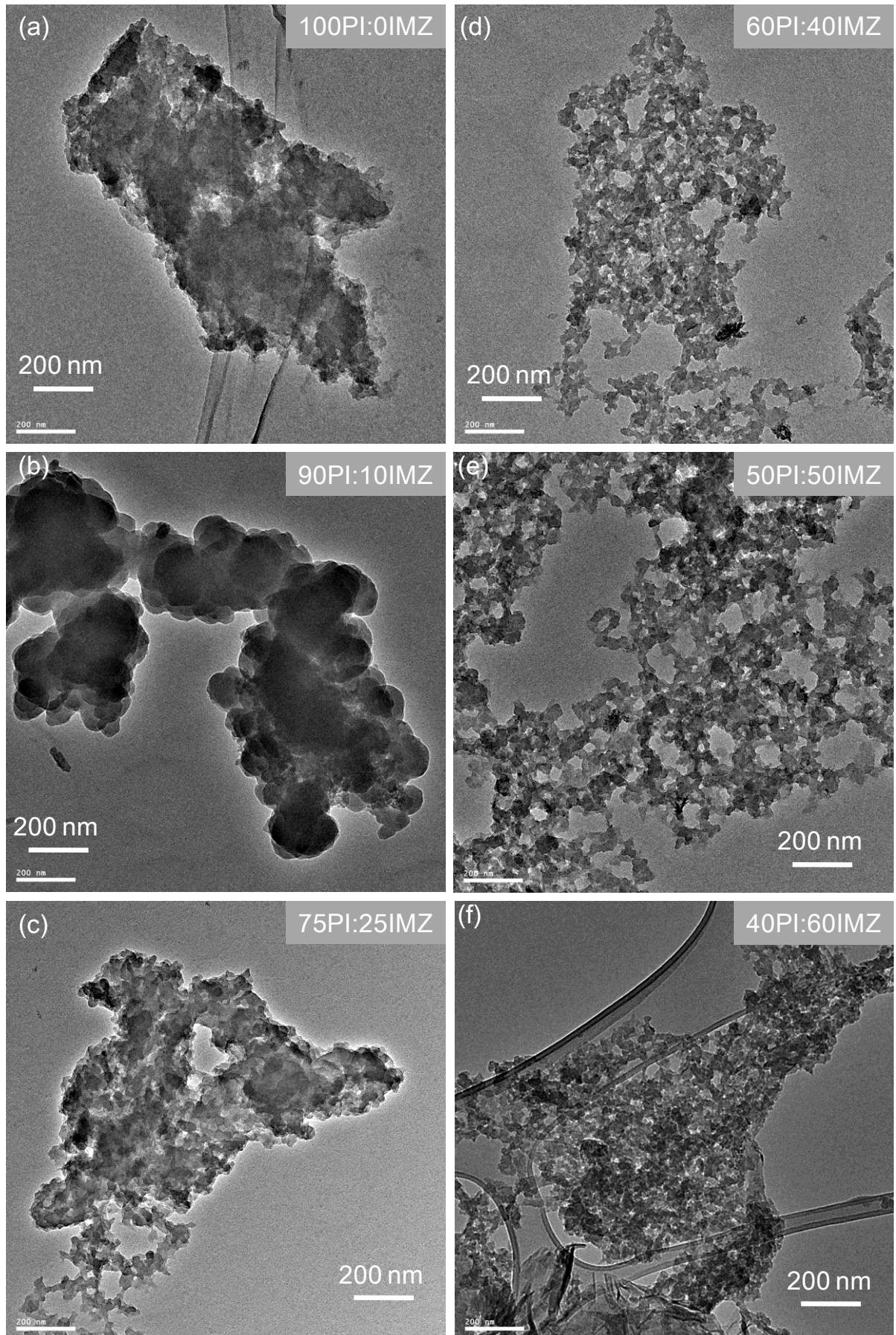


FIGURA 40. Imagens representativas obtidas por MET dos materiais poliméricos baseados em PPI:IMZ.

4.3.1 Monitoramento da degradação do DEDNPP por UV-VIS

Os resultados até agora apresentados sugerem que o IMZ tem um efeito inibidor na reação de polimerização do PPI. Contudo, o IMZ não atua somente como inibidor, mas também é inserido no material, dando origem ao copolímero PPI/IMZ. A presença de IMZ nos materiais é interessante para aplicações em catálise, pois a molécula de IMZ é um potente catalisador das reações de quebra de ésteres de fosfato⁶.

As propriedades catalíticas dos materiais foram investigadas nas reações de hidrólise do DEDNPP. Na **FIGURA 41(a)** estão dispostos os espectros de absorbância obtidos durante a reação entre o DEDNPP e o material **50PI:50IMZ**. A diminuição da banda em 257 nm em função do tempo de reação é característica da absorção do DEDNPP e o aumento da banda em 360 nm é associada à absorção do 2,4 dinitrofenol (DNP) um dos produtos da degradação do DEDNPP, conforme mostrado no esquema da **FIGURA 41(b)**.

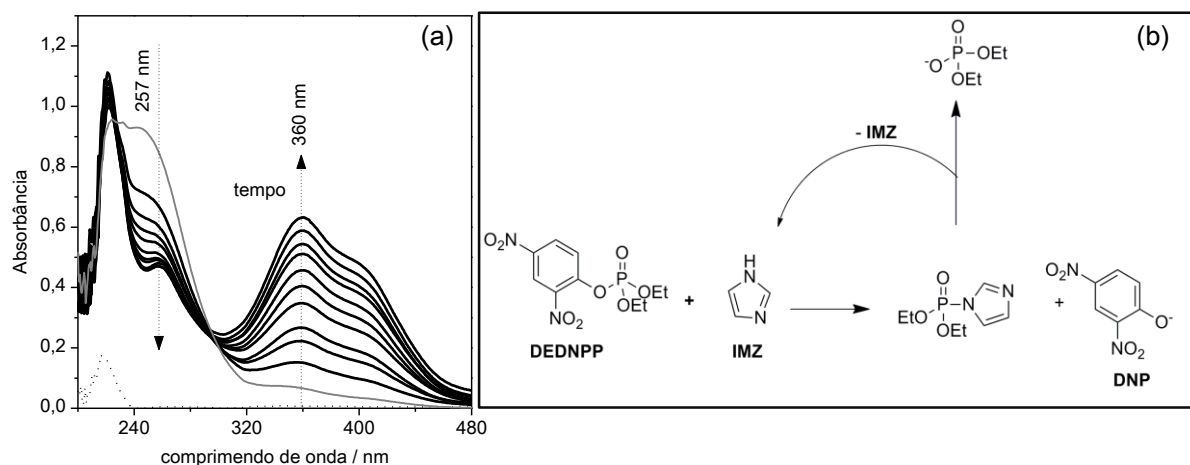


FIGURA 41. (a) Espectros da variação da absorbância com o tempo do DEDNPP na presença do pó do material **50PI:50IMZ**. A linha pontilhada é o espectro de absorção da solução tampão fosfato pH 8,0 com o **50PI:50IMZ** na ausência do DEDNPP. (b) Esquema da reação ente o DEDNPP e o IMZ.

Na **FIGURA 42(a)** está disposto a curva de variação da absorbância da banda em 360 nm em função do tempo obtida durante a reação de degradação do DEDNPP, utilizando o material **50PI:50IMZ**. O monitoramento da reação foi realizado por aproximadamente 6 horas partir do qual foi determinada a constante de

velocidade (k_{obs}) para a reação entre o DEDNPP e os materiais de PPI/IMZ (**FIGURA 42(b)**). Os ajustes foram realizados utilizando a **EQUAÇÃO 8**,

$$[P]_t = [P]_{\infty} (1 - e^{-kt}) \quad \text{EQUAÇÃO 8}$$

em que $[P]_t$ é a concentração de DEDNPP no tempo (t), $[P]_{\infty}$ é a concentração do DEDNPP no infinito e k é a constante de velocidade da reação (k_{obs}).

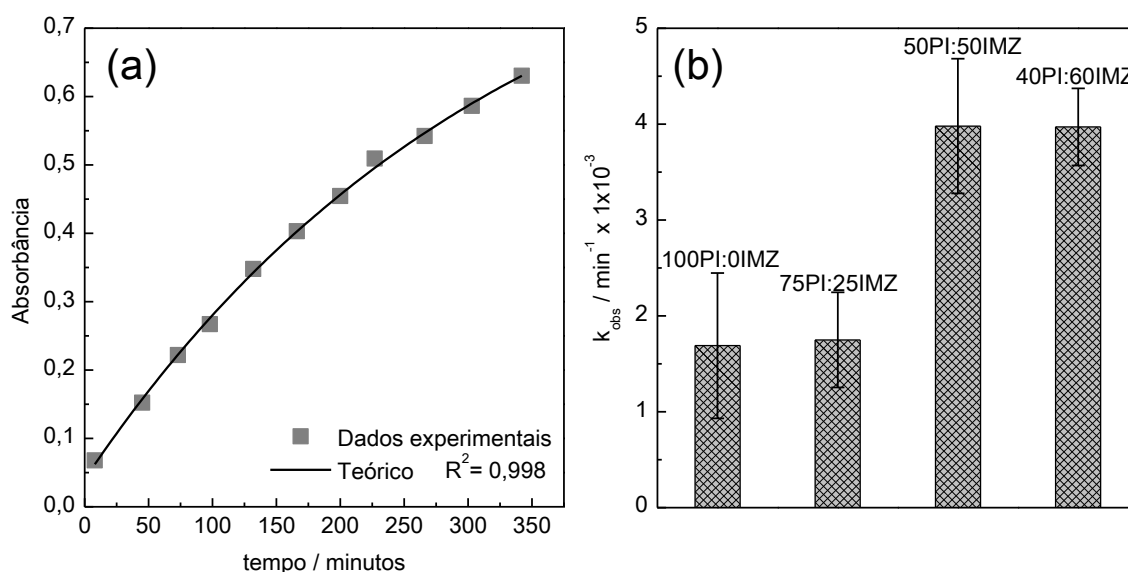


FIGURA 42. (a) Curva da absorbância em função do tempo obtida durante a reação de hidrólise do DEDNPP na presença do material **50PI:50IMZ** em tampão fosfato pH 8,0. A linha em preto representa o ajuste teórico obtido utilizando a **EQUAÇÃO 8**. (b) k_{obs} obtido para a reação de degradação do DEDNPP na presença de PPI:IMZ em diferentes proporções. Concentração do DEDNPP $9,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

A partir desse experimentos, foi verificado que os valores de k_{obs} aumentam com o aumento da quantidade de IMZ no material, indicando a presença do IMZ no polímero (**FIGURA 42(b)**). Os valores de k_{obs} para as amostras **100PI:0IMZ** e **75PI:25IMZ** são similares o que pode ser atribuído a semelhança entre as morfologias desses materiais, verificado por MET e também à baixa quantidade de IMZ presente neste material. Os materiais **50PI:50IMZ** e **40PI:60IMZ** também apresentaram valores de k_{obs} similares, ao que atribuímos a pequena diferença existente na quantidade de IMZ em cada um.

Os valores de k_{obs} foram normalizados em relação a massa de catalisador para determinação da constante catalítica desse materiais nas reações de hidrólise dos ésteres de fosfato. Os valores obtidos foram $5,63 \times 10^{-3}$, $5,83 \times 10^{-3}$, $1,33 \times 10^{-2}$ e $1,32 \times 10^{-2} \text{ g}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para os materiais **100PI:0IMZ**, **75PI:25IMZ**, **50PI:50IMZ** e

40PI:60IMZ, respectivamente. Esses valores são similares aos resultados obtidos com oxido de grafeno funcionalizado com grupos tióis utilizados na catálise heterogênea do DEDNPP⁷². Contudo, a catálise homogênea utilizando IMZ é apenas 6 vezes superior aos resultados obtidos neste trabalho, utilizando os materiais **50PI:50IMZ** e **40PI:60IMZ** e estes apresentaram um aumento de 5000 vezes em relação à reação de hidrólise espontânea do DEDNPP⁶.

Os incrementos catalíticos obtidos em relação à degradação espontânea do DEDNPP utilizando os materiais **50PI:50IMZ** e **40PI:60IMZ** são muito expressivos, devido às limitações difusionais do método empregado em comparação à catálise homogênea, além das vantagens na utilização de um catalisador heterogêneo, como a fácil recuperação, reuso e diminuição dos impactos ambientais.

4.3.2 Conclusão parcial - PARTE III

O efeito inibidor do IMZ na reação de polimerização do PPI foi observado pelo acompanhamento cinético da reação e a presença de IMZ no material final, sugerida pelos estudos de XPS, indicam a formação do copolímero PPI/IMZ, de acordo com o observado na síntese eletroquímica.

Os materiais **50PI:50IMZ** e **40PI:60IMZ** apresentaram um incremento catalítico de 5000 vezes em comparação à reação de degradação espontânea do DEDNPP. Considerando que a quantidade de IMZ que foi inserida no PPI é baixa, esses resultados são bem interessantes, devido às vantagens na utilização de um catalisador sólido, como a separação e recuperação, diminuindo os impactos ambientais. Além disso, esse trabalho sugere a possibilidade de desenvolvimento de sensores baseados em PPI/IMZ para monitoramento de compostos organofosforados.

PARTE IV

4.4 SÍNTESE DE HÍBRIDOS DERIVADOS DE PPI E Ni(OH)_2

Os híbridos de PPI e Ni(OH)_2 foram realizadas em duas etapas, primeiro o PPI-NTs foi sintetizado utilizando complexos de AM- FeCl_3 como molde autodegradável. Em seguida, em uma dispersão de PPI-NTs foi adicionado a solução precursora de Ni(OH)_2 e o meio reacional foi mantido em sistema de autoclave por 7 horas. Na **FIGURA 43** estão apresentados as imagens obtidas por MEV dos nanotubos de PPI, do Ni(OH)_2 e do híbrido obtido pela combinação de ambos. A partir da **FIGURA 43(a)** foi observado que os nanotubos de PPI estão espalhados aleatoriamente, com comprimento na faixa de micrômetros e alguns nanômetros de diâmetro; nenhuma agregação ou alinhamento dos nanotubos foi verificada. As morfologias de Ni(OH)_2 dispostas na **FIGURA 43(b)** demonstram um aglomerado formado pelo crescimento individual de pequenas estruturas de formato irregular, que se combinam formando em uma morfologia bem definida e organizada em forma de novelos.

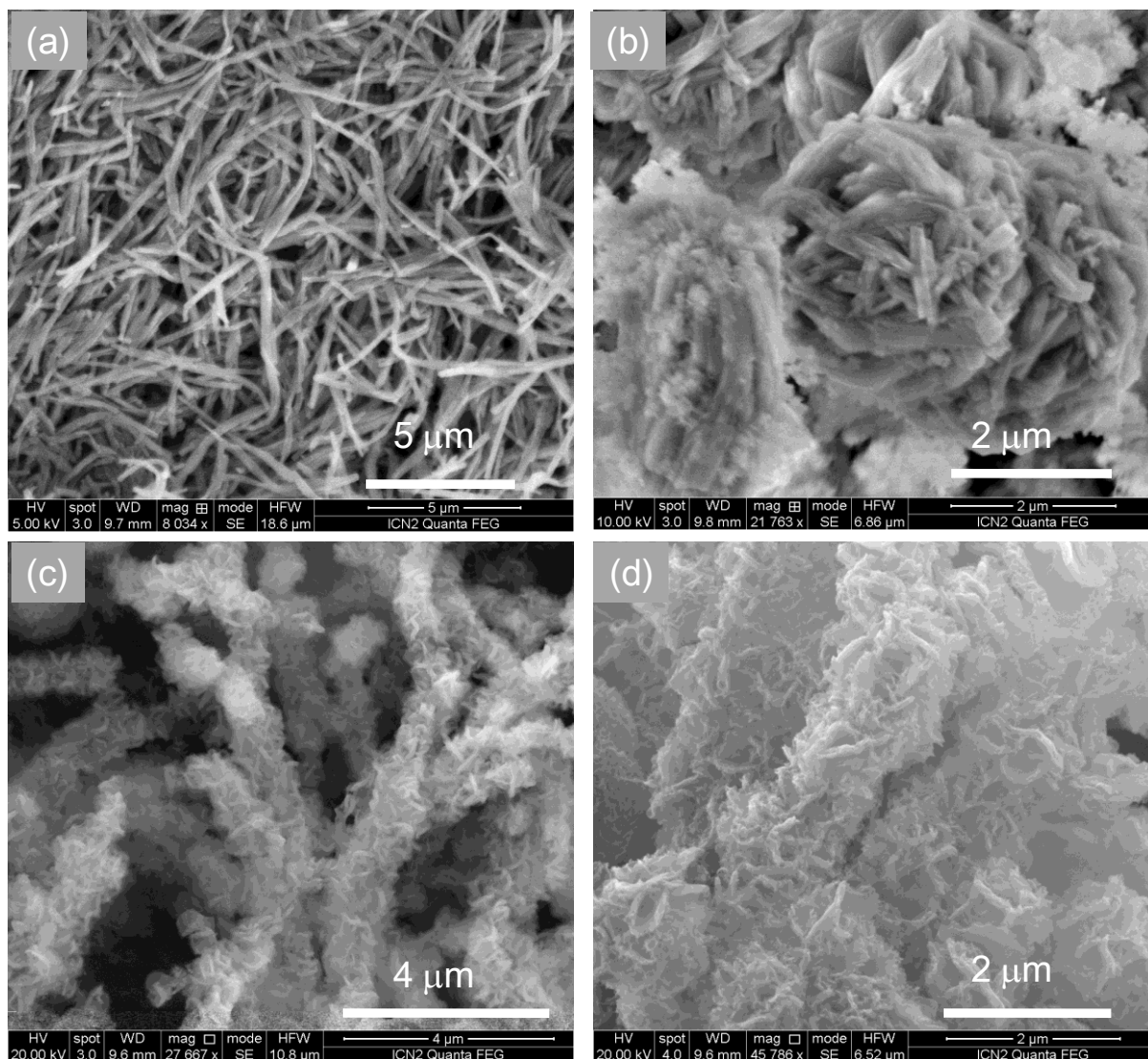


FIGURA 43. Imagens de MEV obtida dos nanotubos de PPI (a), Ni(OH)_2 (b), estruturas do tipo *core-shell* formada por PPI-NTs@ Ni(OH)_2 (c-d).

As imagens de MEV dos híbridos de PPI-NTs@ Ni(OH)_2 apresentadas na **FIGURA 43(c-d)** demonstram que os PPI-NTs foram totalmente recobertos com o Ni(OH)_2 e que não ocorreu a formação de novelos de Ni(OH)_2 intercalados entre os nanotubos, sugerindo que a deposição e o crescimento do Ni(OH)_2 ocorre preferencialmente sobre a superfície dos nanotubos. Após a reação de recobrimento a estrutura unidimensional do PPI e a estrutura tridimensional do Ni(OH)_2 foram mantidas. Embora a estrutura de Ni(OH)_2 no material híbrido seja semelhante ao Ni(OH)_2 puro, elas apresentam um aspecto menos empacotado em comparação ao material puro (**FIGURA 43(d)**), como consequência do crescimento sobre os nanotubos, diminuindo a agregação entre elas.

Os materiais também foram investigados por MET e as imagens obtidas estão dispostas na **FIGURA 44**. Os PPI-NTs apresentam estrutura porosa e estão bem separados uns dos outros, a natureza oca do material confirma a formação dos nanotubos (**FIGURA 44(a)**). Após a reação com o $\text{Ni}(\text{OH})_2$ foi verificado que ocorreu o completo recobrimento dos nanotubos pelas estruturas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ formando uma estrutura do tipo *core-shell*, apresentando um diâmetro inferior a 200 nm (**FIGURA 44(b)**).

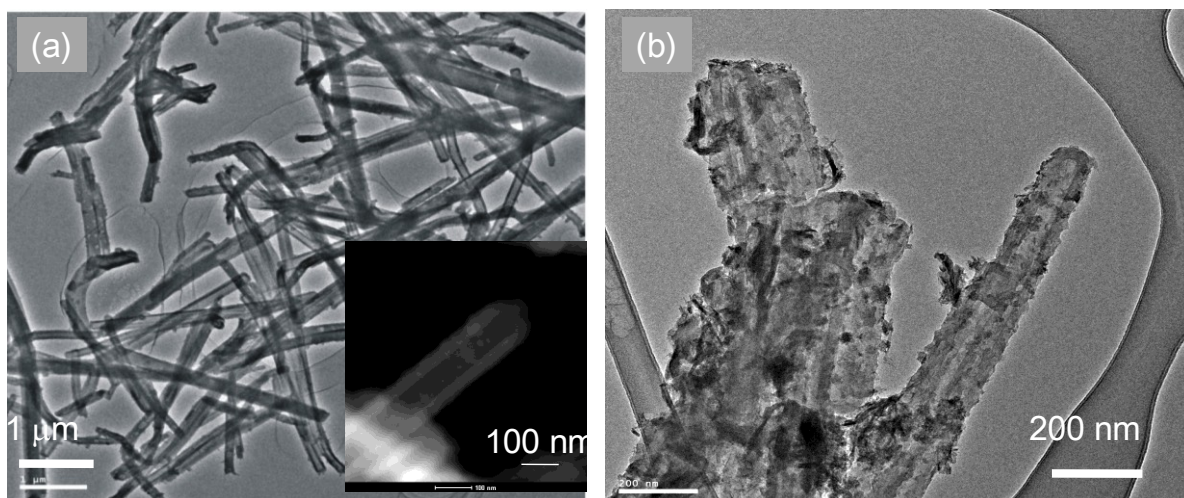


FIGURA 44. Imagens de MET dos nanotubos de PPI (a) e do material híbrido composto de nanotubos de PPI recobertos com $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (b). Inserido em (a) um aumento na região mostrando os detalhes da estrutura oca de um único nanotubo.

A composição do material foi investigada por XPS, os espectros obtidos estão apresentados na **FIGURA 45**. A região ampla do espectro mostra a presença dos picos em torno de 284 e 400 eV referentes ao C1s e N1s, respectivamente, atribuídos à presença de PPI¹². Os picos em 860 e 880 eV são referentes ao $\text{Ni}2p$ ¹²² e o sinal em 533 eV referente ao O1s, associados à presença de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ no material, sugerindo a formação do híbrido composto por PPI e $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ^{122, 123}. Os picos na região entre 645 e 780 eV são provenientes da presença de resíduos de íons Fe^{2+} no material, utilizados na síntese do PPI-NTs¹²⁴ (**FIGURA 45(a)**).

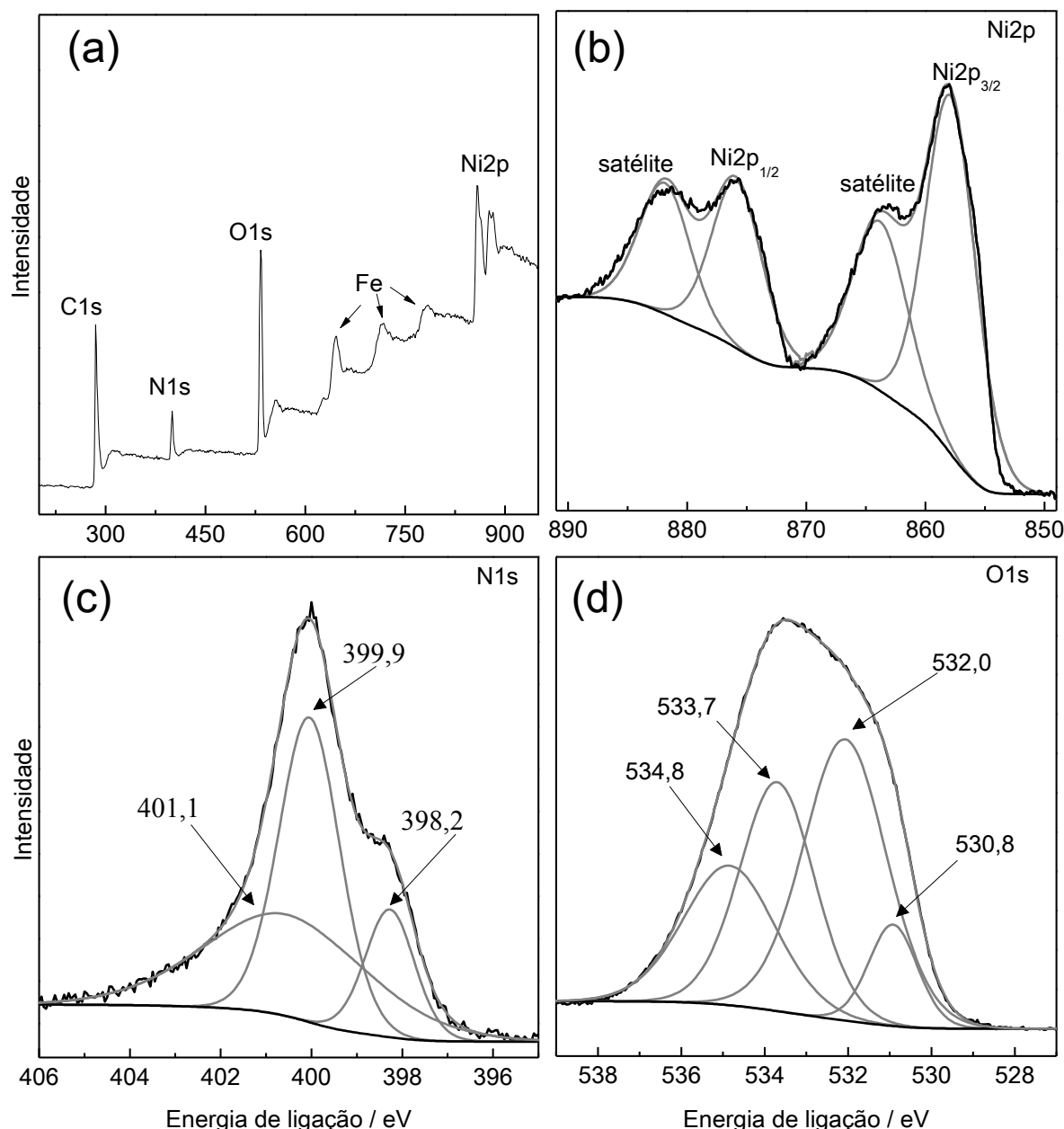


FIGURA 45. Espectros de XPS obtido do material híbrido PPI-Nts@Ni(OH)₂: (a) ampla região do espectro, (b) espectro de Ni2p, (c) espectro de N1s e (d) espectro de O1s.

A **FIGURA 45(b)** mostra a deconvolução do espectro de XPS do Ni2p. Os dubletos observados são referentes aos acoplamentos spin-órbita do pico 2p que produz os sinais em 2p_{1/2} e 2p_{3/2} em 860 e 880 eV, respectivamente. Essa divisão ocorre porque o elétron do núcleo não emparelhado (2p⁵) se acopla com os elétrons de valência do Ni(II) não emparelhado (3d⁸)¹²². Segundo Hall e colaboradores os espectros de XPS dos polimorfos α e β não podem ser facilmente diferenciados quando estão presentes em uma mesma amostra. Ao contrário de amostras que contém Ni metálico, NiO e β -Ni(OH)₂, que podem ser analisadas quantitativamente

por essa técnica, ainda não existem parâmetros específicos para caracterizar os sinais resultantes da fase α -Ni(OH)₂⁸. Até o momento, os mesmos modelo de ajuste do β -Ni(OH)₂ podem ser usados para ajustar as curvas da fase α , embora o ajuste não fique completamente perfeito³². Com base nisso, os amostras foram caracterizadas por DRX para determinar qual o tipo de polimorfo presente no material e serão discutidas adiante.

Na deconvolução dos espectros de N1s, as três componentes em 398,1, 399,9 e 401,1 eV são atribuídas às ligações C=N, ao nitrogênio neutro dos anéis de PI (N-H) e às estruturas polarônicas do PPI, respectivamente, (**FIGURA 45(c)**)^{94, 107}. O espectro de O1s foi deconvoluído e apresentou a contribuição de quatro componentes, associadas ao Ni(OH)₂ (532 eV)¹²³, à oxidação do PPI (534,8 eV)⁹⁴, às moléculas de água intercaladas na estrutura do material (533,7 eV), e à presença de óxidos (530,8 eV) (**FIGURA 45(d)**)¹²³.

Análises por FTIR e DRX foram realizadas para investigar a estrutura dos materiais. Na **FIGURA 46** estão apresentados os espectros de FTIR das amostras de PPI-NTs, Ni(OH)₂ e do PPI-NTs@Ni(OH)₂, em que foram observadas as bandas características do Ni(OH)₂ e do PPI. A banda intensa em 3632 cm⁻¹ na amostra de Ni(OH)₂ é atribuída ao estiramentos vibracionais dos grupamentos hidroxilas, indicando a presença de grupos OH livres na fase β -Ni(OH)₂^{125, 126}. Uma banda fraca em 3578 cm⁻¹ devido às vibração das ligações de hidrogênio em OH e a banda em 1630 cm⁻¹ podem ser associadas as moléculas de água intercaladas na estrutura lamelar do Ni(OH)₂. As duas bandas na região de baixa frequência em 498 e 416 cm⁻¹ são atribuídas à vibração no plano da ligação (Ni-OH) e ao estiramento da ligação (Ni-O), respectivamente^{125, 126}. As bandas em 1387 cm⁻¹, 2228 e 2189 cm⁻¹ podem ser associadas aos íons nitratos intercalados na estrutura do Ni(OH)₂, provenientes da solução precursora e ao CO₂ presente no ar, respectivamente.

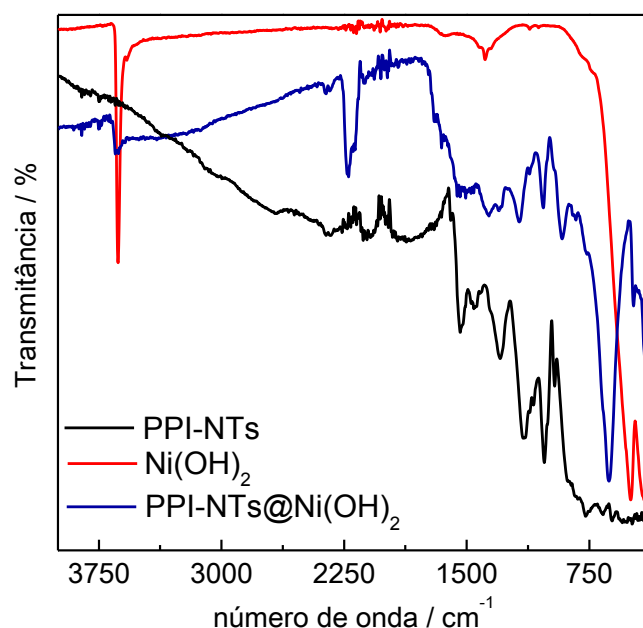


FIGURA 46. Espectros de FTIR obtidos das amostras de PPI-NTs, Ni(OH)_2 e PPI-NTs@Ni(OH)_2 .

No espectro de FTIR da amostra de PPI-NTs foram identificados bandas características do PPI em 1540 e 1450 cm^{-1} , atribuídas aos modos de vibração antissimétrico (C-N) e simétrico (C-C) dos anéis de PI, respectivamente^{127, 128}. As bandas em 1296 , 1031 e 963 cm^{-1} podem ser associadas às vibrações das ligações ($=\text{C-H}$) dentro e fora do plano e da ligação (C-C) no plano, respectivamente¹²⁹.

O deslocamento hipsocrômico no espectro do PPI-NTs@Ni(OH)_2 da banda associada à vibração da ligação (Ni-OH) para 630 cm^{-1} e uma banda fraca e larga na região de 3400 cm^{-1} associada às interações de hidrogênio, indicam a formação da fase $\alpha\text{-Ni(OH)}_2$ ¹³⁰. O deslocamento batocrômico da banda associada às vibrações (C-C) dos anéis de PI para 915 cm^{-1} , atribuída às deformações dos anéis de PI na cadeia polimérica e uma sobreposição das bandas nas regiões de 1540 e 1450 cm^{-1} , sugerem uma possível interação entre o nitrogênio do PPI com o Ni(OH)_2 ¹²⁹.

Para confirmar a formação das fases β e α no Ni(OH)_2 puro e no híbrido de PPI-NTs@Ni(OH)_2 , respectivamente, os materiais foram caracterizados por DRX. Na **FIGURA 47** estão apresentados os padrões de DRX obtidos das amostras de PPI-NTs, Ni(OH)_2 e PPI-NTs@Ni(OH)_2 .

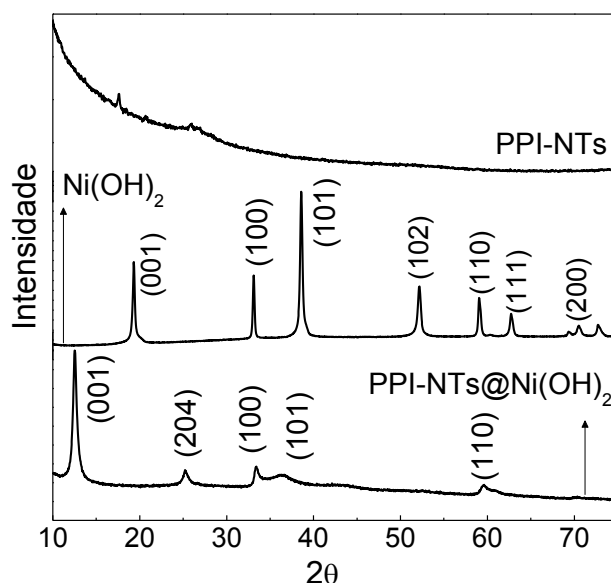


FIGURA 47. Difractogramas de Raios-X obtidos para as amostras de Ni(OH)₂, PPI-NTs, e PPI-NTs@Ni(OH)₂.

Os padrões de difração apresentados na **FIGURA 47** mostram que a amostra de PPI-NTs apresenta uma característica amorfa⁸⁵. A amostra de Ni(OH)₂ possui um padrão de difração de natureza policristalina com característica de estrutura cristalina hexagonal do tipo brucita, de acordo com o descrito em literatura^{8, 131} e com os padrões de DRX disponíveis para consulta no software do equipamento (número 00-039-1519 e 00-001-1047). O pico característico da estrutura β -Ni(OH)₂ em $19,35^\circ$ correspondente ao plano 001 ao longo do eixo cristalográfico c , sugerindo a formação preferencialmente da estrutura β -Ni(OH)₂^{132, 133}. O material híbrido apresentou sinais característicos da formação da polimorfo α -Ni(OH)₂, confirmado pela presença do pico em (001) em $12,39^\circ$ ^{133, 134}.

Uma série de picos característicos da formação de ambos polimorfos do Ni(OH)₂ estão descritos na **FIGURA 47**, como o pico em 59° que pode ser atribuído à simetria hexagonal do Ni(OH)₂ e foi observado tanto no Ni(OH)₂ puro quanto no material híbrido e é decorrente da presença do plano cristalográfico 110¹³². A presença dos picos na região entre 30 e 45° atribuída aos planos cristalográficos 100 e 101 pode ser atribuída à desordem turbostrática do material¹³².

É bem consolidado em literatura que a fase β -Ni(OH)₂ possui uma estrutura mais ordenada ao longo do eixo cristalográfico c , sendo muito utilizado no desenvolvimento de baterias. Por outro lado, a forma α -Ni(OH)₂ possui uma estrutura menos ordenada e com uma separação interlamelar maior do que a fase

β -Ni(OH)₂^{8, 57}. Essas características do α -Ni(OH)₂ resultam em uma melhora nas propriedades eletroquímicas, pois facilitam a difusão iônica na interface eletrodo / solução durante os processos de oxidação e redução.

A modificação na área superficial e porosidade do material após a formação das nanoestruturas do tipo *core-shell* foram investigadas por BET, usando as isotermas de adsorção e dessorção de N₂. Os resultados estão apresentados na **FIGURA 48**.

O formato das isotermas é função do tipo de porosidade do sólido, sendo possível a partir delas classificar as características dos poros presentes no material¹³⁵. Foi verificado que as isotermas de N₂ obtidas mostram um fenômeno de histerese com um perfil do tipo IV (**FIGURA 48 (a-c)**), descrito em literatura^{32, 136}. As isotermas do tipo IV são características da adsorção física em sólidos mesoporosos ou em materiais macroporosos, nos quais o processo de evaporação é diferente do processo de condensação. O rápido aumento inicial pode ser associado à formação da primeira camada de adsorção e ao preenchimento dos poros e o restante da curva é atribuído à formação de multicamadas. Em todas as curvas está presente o fenômeno de histerese, isto é, a curva de dessorção não coincide com a curva de adsorção, sendo característica de materiais porosos¹³⁵. O fenômeno de histerese pode ser explicado pela diferença no ângulo de contato entre o adsorvato e a superfície do material ou pela presença de diferentes tipos de poros¹⁰³.

A área superficial específica dos materiais foi determinada pelo método BET, mostrando um aumento para o híbrido em relação aos demais. Os valores obtidos foram: 27,14, 43,18 e 77,00 m² g⁻¹ para Ni(OH)₂, PPI-NTs e PPI-NTs@Ni(OH)₂, respectivamente. A área superficial específica do PPI-NTs é superior ao Ni(OH)₂ devido a nanoestrutura unidimensional do PPI. O aumento considerável na superfície específica do PPI-NTs@Ni(OH)₂ em relação ao Ni(OH)₂ e ao PPI-NTs, pode ser associado ao sinergismo entre a estrutura 1D do PPI com a estrutura 3D do Ni(OH)₂ organizadas em uma arquitetura do tipo *core-shell*. A área superficial específica do PPI-NTs@Ni(OH)₂ é consideravelmente maior que outras estruturas *core-shell* descritas em literatura, por exemplo, nanotubos de carbono recobertos com Ni(OH)₂ (0,819 m² g⁻¹)¹³⁷ e compósitos de PPI com nanotubos de TiO₂ (39 m² g⁻¹)⁴⁵.

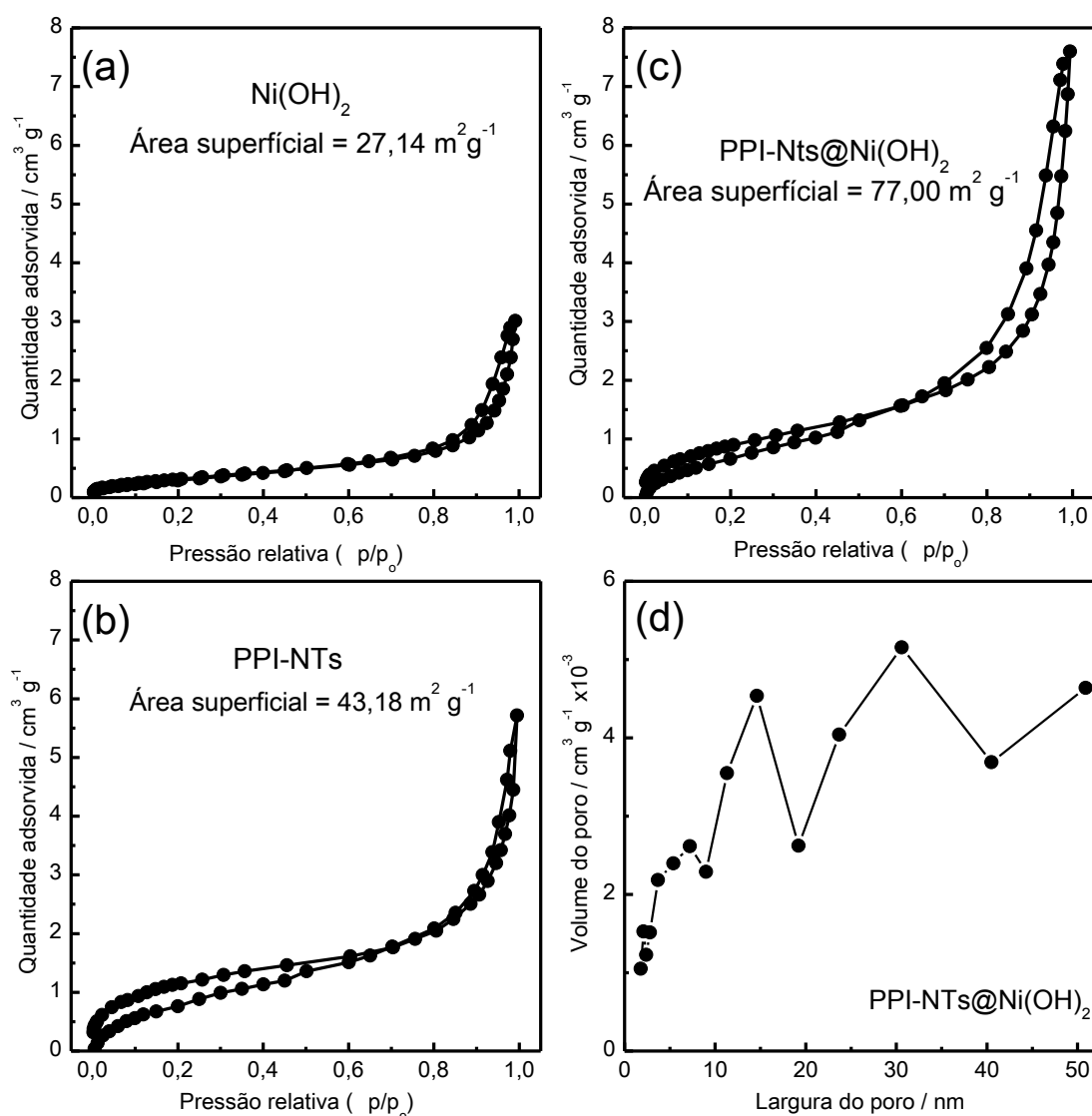


FIGURA 48. Isotermas de adsorção / dessorção de N₂ do Ni(OH)₂ (a), PPI-NTs (b) e PPI-NTs@Ni(OH)₂ (c). Em (d) está a curva de distribuição de tamanho dos poros do PPI-NTs@Ni(OH)₂.

O perfil de distribuição dos poros do material PPI-NTs@Ni(OH)₂ foi determinado pelo método de Barret, Joyner, Halenda (BJH) usando a curva de dessorção e está apresentado na **FIGURA 48(d)**. Foi verificado a diversificação no tamanho dos poros, variando desde microporos (< 2 nm) até mesoporos (entre 2 e 50 nm). Essa variação pode ser associada à presença de microporos no interior dos nanotubos e à estrutura 3D do Ni(OH)₂ e a parte mesoporosa pode ser atribuída à porosidade dos nanotubos⁸⁵.

O desempenho eletroquímico dos materiais foi avaliado por medidas de VCs, CGCD e EIS em solução de KOH 6 mol L⁻¹. Os voltamogramas obtidos em diferentes velocidades de varredura (2 - 50 mV s⁻¹) para todos os eletrodos estão apresentadas na **FIGURA 49 (a-c)**.

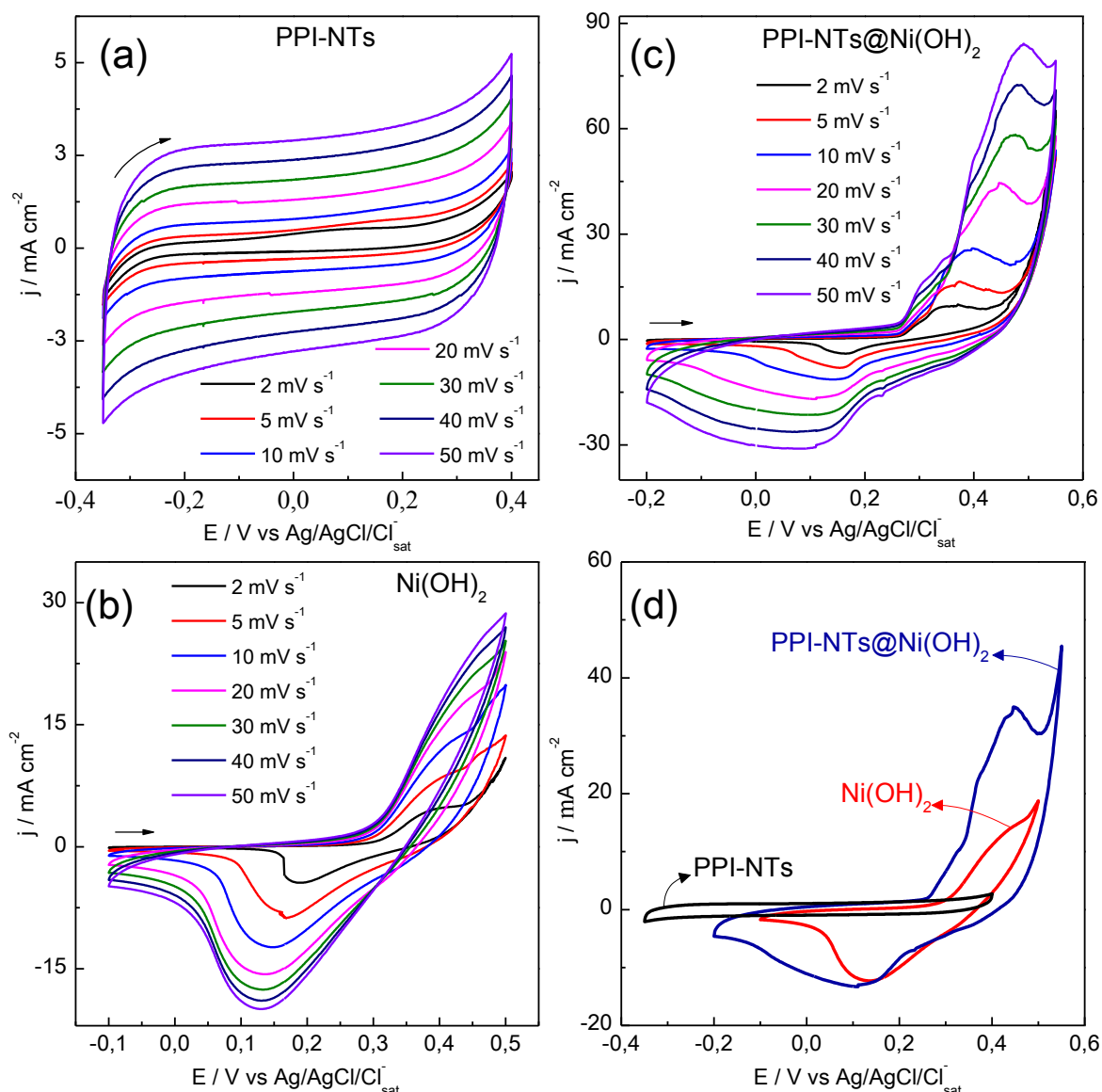


FIGURA 49. Voltamogramas obtidos à diferentes velocidade de varredura ($2\text{--}50\text{ mV s}^{-1}$) em KOH 6 mol L^{-1} no intervalo de potencial de: (a) $-0,35$ até $0,4\text{ V}$ para os eletrodos de PPI-NTs, (b) $-0,1$ até $0,5\text{ V}$ para os eletrodos de Ni(OH)_2 e (c) $-0,2$ até $0,55\text{ V}$ para os eletrodos de PPI-NTs@ Ni(OH)_2 . Em (d) estão dispostos os voltamogramas obtidos à 20 mV s^{-1} de todos os eletrodos.

Na **FIGURA 49 (d)** os voltamogramas obtidos para todos os eletrodos à 20 mV s^{-1} mostram que as curvas voltamétricas apresentam perfis distintos. O eletrodo de PPI-NTs possui um perfil quase-retangular, refletindo o comportamento de armazenamento de carga característico de EDLC⁷⁷. Por outro lado, o perfil voltamétrico do eletrodo de Ni(OH)_2 exibe um processo de oxidação / redução definido, indicando que a capacidade de armazenamento de carga é resultante de um comportamento pseudocapacitivo, baseado em reações faradaicas que ocorrem

na superfície do eletrodo. Os picos anódicos e catódicos correspondem a formação do par redox $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{OH})_2/\text{Ni}^{\text{III}}\text{OOH}$ ⁵⁶. Entretanto, a ausência de um processo de oxidação bem definido no eletrodo de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ é uma evidência da presença da fase $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$, que apresenta menor eletroatividade em comparação a fase α ⁵⁷.

Ao contrário do observado para o eletrodo de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, o perfil voltamétrico do eletrodo de $\text{PPI-NTs@Ni}(\text{OH})_2$ apresenta um processo redox com picos de oxidação e redução bem definidos e um aumento na densidade de corrente em relação aos materiais puros (**FIGURA 49(d)**). Essa diferença no comportamento eletroquímico sugere a presença da fase $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ no $\text{PPI-NTs@Ni}(\text{OH})_2$, corroborando os resultados de DRX e FTIR. O incremento de corrente apresentado pelo eletrodo $\text{PPI-NTs@Ni}(\text{OH})_2$ também pode ser associado à arquitetura *core-shell*, pois facilita o acesso dos íons por todo o material ativo, devido a uma interação eletrodo / solução mais eficiente. Além disso, a composição híbrida do material resulta em um sinergismo das propriedades pseudocapacitivas do PPI e do $\text{Ni}(\text{OH})_2$, como consequência uma resposta eletroquímica superior é observada.

O comportamento eletroquímico dos eletrodos com a variação da velocidade de varredura está apresentado na **FIGURA 49(a-c)**. Foi verificado o aumento na área do voltamograma para todos os eletrodos com o aumento da velocidade de varredura, mantendo cada um seu perfil voltamétrico, indicando que os materiais apresentam uma boa estabilidade eletroquímica. No entanto, os processos de oxidação e redução são deslocados para potenciais mais positivos e negativos, respectivamente, nos eletrodos de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e $\text{PPI-NTs@Ni}(\text{OH})_2$, com a variação da velocidade de varredura. Contudo, o processo catódico do material híbrido se mantém bem evidente mesmo com o aumento na velocidade de varredura, enquanto que o mesmo processo para o $\text{Ni}(\text{OH})_2$, se torna menos evidenciado, sugerindo que a composição e arquitetura do material permitem a utilização efetiva dos sítios eletroativos do $\text{PPI-NTs@Ni}(\text{OH})_2$, melhorando o desempenho e a reversibilidade do eletrodo (**FIGURA 49(b-c)**).

As curvas de CGCD foram realizadas em diferentes densidades de corrente (2 a 10 mA cm^{-2}) e os resultados obtidos estão apresentados na **FIGURA 50**. O perfil das curvas de carga e descarga apresentam comportamentos diferentes para cada eletrodo (**FIGURA 50(a)**). O eletrodo de PPI-NTs apresentou um comportamento puramente capacitivo, isto é, ambas as curvas são lineares, característico de

materiais com comportamento de EDLC, no qual, o armazenamento de cargas se dá pelo carregamento da dupla camada elétrica na interface eletrodo / solução. Esse comportamento normalmente é observado em GR e NTCs e a presença desse perfil no eletrodo de PPI-NTs, pode ser associada à estrutura de nanotubos do material. Nos eletrodos de Ni(OH)_2 e PPI-NTs@Ni(OH)_2 as curvas de carga e descarga não são lineares, devido às reações faradaicas que ocorrem na superfície do eletrodo, caracterizando um comportamento pseudocapacitivo⁷⁷. A falta de simetria observada nesses eletrodos entre a curva de carga e de descarga, pode ser associada às diferentes velocidades das reações de oxidação e redução. O tempo de descarga do eletrodo PPI-NTs@Ni(OH)_2 é maior do que para os eletrodos de Ni(OH)_2 e PPI-NTs, sugerindo uma melhora no processo de intercalação de íons nos sítios eletroativos do material⁷⁷.

Na **FIGURA 50(b)** estão dispostas as CGCDs obtidas em diferentes densidades de corrente do eletrodo PPI-NTs@Ni(OH)_2 . A aplicação de baixas densidades de correntes permite que a intercalação na interface eletrodo / solução seja efetiva permitindo que todos os sítios eletroativos sejam ocupados, bem como, possibilitando o tempo necessário para que as reações de oxidação / redução sejam completadas⁷⁷. Assim, o aumento no tempo de descarga, observado nessa situação, é maior em comparação com altas densidades de corrente, indicando que as reações redox são controladas pelo processo de difusão. A não-linearidade e o processo relativamente lento de carga e descarga, podem ser explicados pela contribuição das reações faradaicas que ocorrem na superfície do eletrodo⁷⁷.

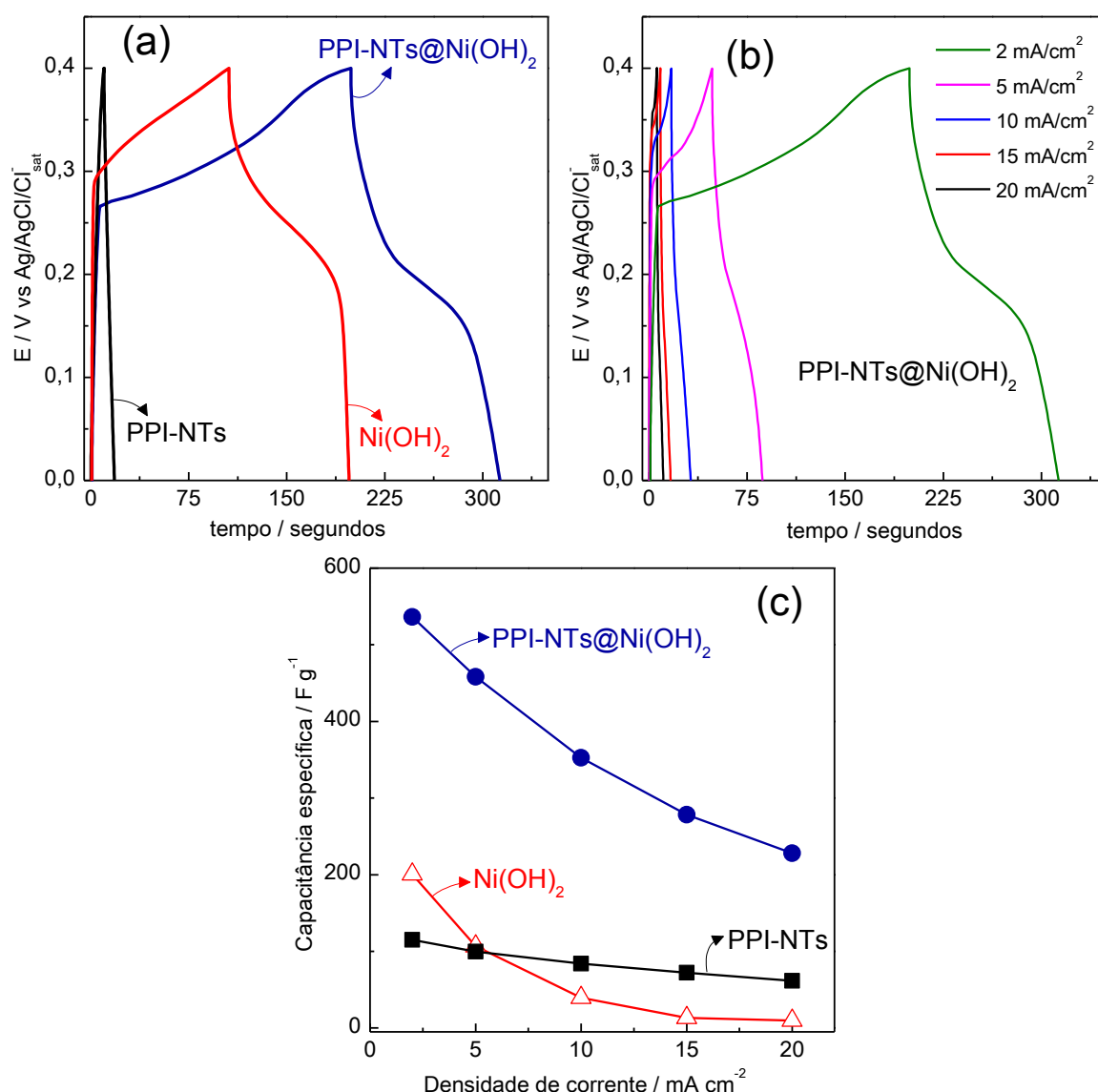


FIGURA 50. (a) CGCD obtidos à 2 mA cm⁻² em KOH 6 mol L⁻¹ dos eletrodos de Ni(OH)₂, PPI-NTs e PPI-NTs@Ni(OH)₂. Em (b) estão apresentadas as curvas de CGCD em diferentes densidades de corrente (2 - 20 mA cm⁻²) do eletrodo PPI-NTs@Ni(OH)₂. A variação da capacitância específica em função da densidade de corrente para todos os eletrodos estão apresentadas em (c).

O monitoramento do processo de descarga possibilita determinar as propriedades capacitivas dos materiais. Assim, capacitância específica dos eletrodos de PPI-NTs, Ni(OH)₂ e PPI-NTs@Ni(OH)₂, foram calculadas utilizando a **EQUAÇÃO 3** e estão apresentadas na **FIGURA 50(c)**. A capacitância específica diminui com o aumento da densidade de corrente aplicada, devido aos processos difusionais e cinéticos, pois não há tempo suficiente para que todos os sítios eletroativos sejam saturados com os íons, levando a uma diminuição na quantidade de carga intercalada no material ativo, o que reduz a eficiência do eletrodo^{77, 78}.

Os valores máximos de capacitância específica obtidos à 2 mA cm^{-2} para os eletrodos PPI-NTs@Ni(OH)₂, Ni(OH)₂ e PPI-NTs foram: 536, 201 e 115 F g^{-1} , respectivamente. Uma comparação entre os resultados da capacitância específica do eletrodo PPI-NTs@Ni(OH)₂ com trabalhos semelhantes disponíveis em literatura, mostra o alto desempenho do material (**TABELA 11**).

TABELA 11. Comparação do desempenho dos eletrodos de PPI-NTs@Ni(OH)₂ com trabalhos semelhantes disponíveis em literatura.

Arquitetura	Material	Capacitância específica (máxima) / F g^{-1}	Capacidade de retenção / nº de ciclos	Referência
Core-shell	PPI e Ni(OH) ₂	536	90,4 % / 1000	Este trabalho
Core-shell	PPI e V ₂ O ₅	308	95 % / 10000	⁴⁸
Core-shell	PPI e RuO ₂	302	90 % / 300	⁴⁴
Core-shell	PPI e TiO ₂	459	92,6 % / 1000	⁴⁵
Core-shell	Ni(OH) ₂ e MnO ₂	487	97 % / 3000	¹³⁸
Compósito	PPI e Grafeno	285	90 % / 1000	¹³⁹
Compósito	PPI e MnO(NPs)	180	90 % / 1000	⁴⁶
Compósito	PPI e CNTs	163	ND*	¹⁰⁰

*ND = não disponível.

Para auxiliar na compreensão dos processos eletroquímicos que ocorrem na interface / eletrodo solução, foram realizadas medidas de EIS em potencial de circuito aberto. Na **FIGURA 51** está disposto o diagrama de Nyquist para os três eletrodos Ni(OH)₂, PPI-NTs e PPI-NTs@Ni(OH)₂. Nos polímeros condutores o gráfico de Nyquist normalmente apresenta duas regiões distintas, um semi-círculo na região de alta frequência e uma linha reta na região de baixa frequência. Entretanto, nos eletrodos de PPI-NTs@Ni(OH)₂ e Ni(OH)₂ dispostos na **FIGURA 51** o semi-círculo na região de altas frequências não está bem evidenciado, sugerindo que o processo de transferência de carga na interface eletrodo / solução é facilitado, portanto ocorre rapidamente⁹⁰. Dessa maneira, para determinar os valores de Q_{lf} foi realizado o ajuste das curvas apenas na região de baixas frequências, utilizando o modelo de CEE que considera a R_s e Q_{lf} , inserido na **FIGURA 51**. Os valores de Q_{lf} e n_{lf} obtidos a partir do ajuste estão apresentados na **TABELA 12**.

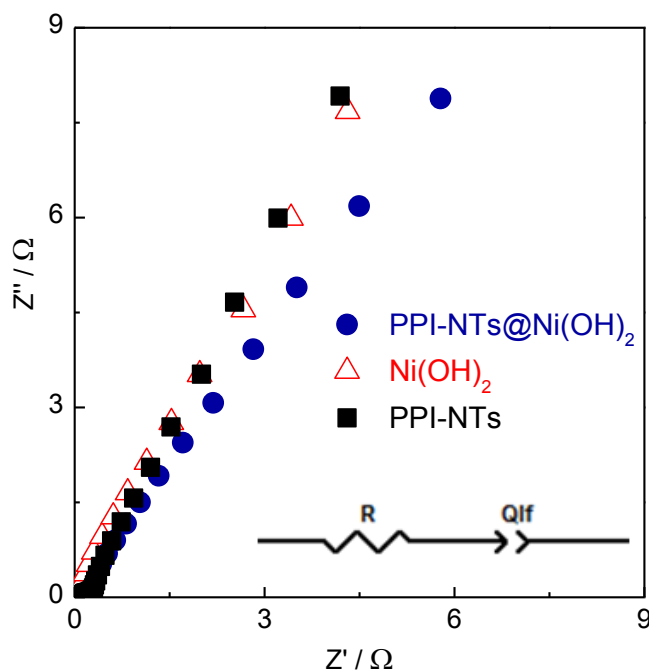


FIGURA 51. Gráfico de Nyquist dos eletrodos de Ni(OH)_2 , PPI-NTs e PPI-NTs@Ni(OH)_2 obtidos em potencial de circuito aberto. Eletrólito: $\text{KOH } 6 \text{ mol L}^{-1}$. Inserido na Figura o circuito elétrico equivalente que foi utilizado para o ajuste dos dados.

TABELA 12. Parâmetros obtidos a partir da análise por EIS dos eletrodos de PPI-NTs e Ni(OH)_2 .

Eletrodo	$Q_{lf} / \text{F s}^{n-1}$	n_{lf}
Ni(OH)_2	0,018	0,658
PPI-NTs	0,016	0,695
PPI-NTs@Ni(OH)_2	0,019	0,606

O valor de Q_{lf} é semelhante para todos os eletrodos, entretanto o eletrodo de PPI-NTs@Ni(OH)_2 possui valor de Q_{lf} superior aos demais, sugerindo uma quantidade maior de carga intercalada na matriz polimérica⁹⁰ (**TABELA 12**). Estes resultados estão de acordo com os valores de capacitância obtidos por CGCD. O valor de n_{lf} representa a distribuição das cargas na matriz polimérica, esses valores podem variar de zero a uma unidade, quanto mais próximo de um, mais homogênea é essa distribuição⁹⁰. Todos os eletrodos apresentaram uma distribuição de carga similar, contudo, podemos considerar que a distribuição de cargas do eletrodo PPI-NTs@Ni(OH)_2 é mais heterogênea comparada aos demais, que pode ser atribuída à heterogeneidade da superfície do material, como visto anteriormente nas imagens de MEV (**FIGURA 43**).

Na **FIGURA 52** está apresentado o diagrama de Ragone que relaciona a energia e a potência específica do material e a capacidade de retenção em função do número de ciclos dos eletrodos de PPI-NTs@Ni(OH)_2 , Ni(OH)_2 e PPI-NTs. Estes

parâmetros são muito importantes para classificar e inserir os materiais desenvolvidos em aplicações reais de supercapacitores.

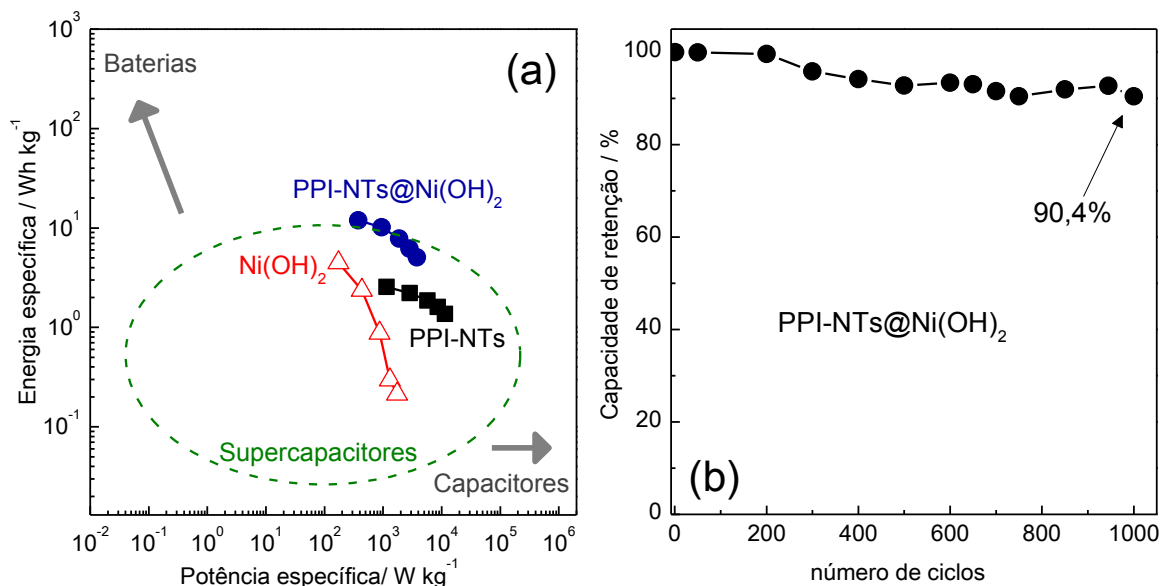


FIGURA 52. (a) Diagrama de Ragone relacionando a energia e potência específicas dos eletrodos de PPI e Ni(OH)₂, com os valores normalmente encontrados em literatura⁷⁷. (b) Capacidade de retenção da C_s em relação ao número de ciclos do eletrodo de PPI-NTs@Ni(OH)₂.

Os valores de energia e potência específicas foram determinados a partir dos experimentos de CGCD obtidos em diferentes densidades de corrente, usando as **EQUAÇÕES 4(a-c)**. A partir desses resultados, foi observado que o eletrodo de PPI-NTs@Ni(OH)₂ apresentou valor máximo de energia específica (12 Wh kg⁻¹), situado no limite máximo dos valores encontrados em literatura e está dentro da região de maiores valores de potência (1143 W kg⁻¹), sugerindo que o material possui um bom desempenho para ser utilizado na fabricação de dispositivos de armazenamento de energia (**FIGURA 52(a)**). Os valores de energia e potência decrescem com o aumento da densidade de corrente, devido aos problemas difusionais e cinéticos que ocorrem quando altas densidades de corrente são impostas aos eletrodos.

A estabilidade do eletrodo de PPI-NTs@Ni(OH)₂ foi avaliada durante 1000 ciclos de carga e descarga à 10 mA cm⁻² e os resultados obtidos estão apresentados na **FIGURA 52(b)**. O eletrodo possui uma alta taxa de capacidade de retenção (90,4 %) mesmo após 1000 ciclos de carga e descarga, indicando boa estabilidade do material, a qual é necessária na fabricação de dispositivos de armazenamento de energia.

O bom desempenho eletroquímico apresentado pelo eletrodo PPI-NTs@Ni(OH)₂ em relação aos demais, pode ser atribuído às características específicas desse material: (a) o PPI-NTs possui a capacidade de melhorar as propriedades eletroativas, facilitando a transferência eletrônica, devido ao aumento na condutividade elétrica dos materiais, além disso, a morfologia anisotrópica pode favorecer o processo de intercalação de íons na interface eletrodo / solução¹⁰⁰; (b) a combinação da estrutura porosa 1D do PPI-NTs e a estrutura 3D do Ni(OH)₂ resulta no aumento da área superficial e orientação do material ativo, aumentando os sítios ativos disponíveis para armazenamento de energia e facilitam o processo de difusão iônica no interior do material⁴⁵.

4.4.1 Conclusão parcial - PARTE IV

O eletrodo de PPI-NTs@Ni(OH)₂ apresentou excelente desempenho eletroquímico visando aplicações em supercapacitores, atribuído à configuração *core-shell* do material nanoestruturado e à combinação das propriedades capacitivas da estrutura porosa do PPI-NTs e das reações faradaicas do Ni(OH)₂.

A caracterização do material por FTIR e DRX sugere a formação da fase α -Ni(OH)₂ na presença do PPI-NTs, facilitando os processos eletroquímicos, devido à maior exposição dos sítios ativos causado pela desordem estrutural. As análises por BET mostram um aumento na área superficial do híbrido em relação aos seus precursores, resultando no aumento da quantidade de carga armazenada, bem como, maior facilidade no processo de intercalação iônica.

Os valores de energia e potência calculados para o eletrodo PPI-NTs@Ni(OH)₂ sugerem que o material possui excelentes propriedades para o desenvolvimento de dispositivos de energia de alto desempenho, além de apresentar bons resultados de estabilidade, necessário para aplicações em supercapacitores.

5 CONCLUSÃO

Este trabalho permite concluir que o método de eletrodeposição do PPI sobre a superfície de eletrodos pode interferir nas propriedades pseudocapacitivas dos materiais, a avaliação do desempenho eletroquímico dos eletrodos de PPI:PS, PPI:GS e PPI:PD indicou que a deposição potencioestática gera um aumento na capacitância específica do eletrodo.

Desta forma, o método PS foi utilizado para obtenção do copolímero entre PPI / IMZ. O estudo cinético das curvas de eletropolimerização permitiu constatar que o IMZ tem um efeito inibidor nos sítios ativos de crescimento do PPI na superfície do eletrodo, diminuindo a velocidade da reação e alterando a morfologia dos eletrodos. As caracterizações por espectroscopia Raman e XPS sugerem a presença de IMZ na estrutura polimérica, indicando a formação do copolímero de PPI / IMZ.

Embora, o IMZ não seja eletroativo no intervalo de potencial estudado, a avaliação do comportamento eletroquímico dos eletrodos de PPI / IMZ em diferentes proporções permitiu verificar que a formação de um copolímero entre eles contribui para a melhora das propriedades pseudocapacitivas dos eletrodos, sendo máxima quando a razão entre PI / IMZ é equimolar.

O mecanismo de inserção de IMZ na cadeia polimérica do PPI formando um copolímero, está de acordo com os dados experimentais, sugerindo que os nitrogênios do IMZ estão livres e a reação ocorre pelo C4 da molécula. Esta constatação é importante para ampliar a gama de aplicações do material, por exemplo, na obtenção de materiais com propriedades catalíticas nas reações de hidrólise dos ésteres de fosfato, devido à presença dos sítios ativos de IMZ.

Assim, o copolímero de PPI / IMZ foi sintetizado quimicamente e utilizado como catalisador na reação de hidrólise do DEDNPP e o incremento catalítico obtido em relação à reação espontânea foi de 5000 vezes. Este valor é bem expressivo e sugere a utilização desses materiais como potenciais catalisadores heterogêneos, nas reações de quebra dos ésteres de fosfato. Além disso, a utilização de catalisadores sólidos nessas reações é de grande interesse, devido à facilidade na separação do catalisador, reuso e diminuição dos danos ambientais.

Também foi foco deste trabalho o desenvolvimento de híbridos entre PPI e $\text{Ni}(\text{OH})_2$ que foi realizada *via* síntese hidrotérmica, os materiais foram organizados

em estruturas do tipo *core-shell*, sendo o núcleo constituído de nanotubos de PPI e a casca de Ni(OH)_2 . O excelente comportamento eletroquímico dos eletrodos de PPI-NTs@ Ni(OH)_2 em relação aos eletrodos individuais de PPI-NTs e Ni(OH)_2 pode ser associado ao sinergismo das propriedades pseudocapacitivas do PPI com as reações faradaicas do Ni(OH)_2 , contribuindo para o aumento na quantidade de carga armazenada. A combinação da estrutura porosa 1D do PPI-NTs e a estrutura 3D do Ni(OH)_2 resulta em maior área superficial, facilitando o processo de intercalação de íons e aumentando o número de sítios ativos disponíveis para o armazenamento de carga. Os valores de energia e potência sugerem que o eletrodo de PPI-NTs@ Ni(OH)_2 possui características interessantes para a confecção de dispositivos de armazenamento de energia de alto desempenho.

Em suma, foi constatado a versatilidade do PPI quando combinado com outros materiais de propriedades distintas, os materiais aqui desenvolvidos podem ser aplicados na confecção de dispositivos de armazenamento de energia e como catalisadores das reações de quebra dos ésteres de fosfato.

REFERÊNCIAS

1. SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; MACDIARMID, A. G.; CHIANG, C. K.; HEEGER, A. J. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH). **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, (16), 578-580, 1977.
2. Nobel prize disponível em: <http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2000/>.
3. Twenty-five years of conducting polymers. **Chemical Communications**, (1), 1-4, 2003.
4. HOLZE, R.; WU, Y. P. Intrinsically conducting polymers in electrochemical energy technology: Trends and progress. **Electrochimica Acta**, 122, 93-107, 2014.
5. STRUMPLER, R.; GLATZ-REICHENBACH, J. FEATURE ARTICLE Conducting Polymer Composites. **Journal of Electroceramics**, 3 (4), 329-346, 1999.
6. ORTH, E. S.; WANDERLIND, E. H.; MEDEIROS, M.; OLIVEIRA, P. S. M.; VAZ, B. G.; EBERLIN, M. N.; KIRBY, A. J.; NOME, F. Phosphorylimidazole Derivatives: Potentially Biosignaling Molecules. **Journal of Organic Chemistry**, 76 (19), 8003-8008, 2011.
7. NEIVA, E. G. C.; OLIVEIRA, M. M.; BERGAMINI, M. F.; MARCOLINO, L. H.; ZARBIN, A. J. G. One material, multiple functions: graphene/Ni(OH)₂ thin films applied in batteries, electrochromism and sensors. **Scientific Reports**, 6, 33806, 2016.
8. HALL, D. S.; LOCKWOOD, D. J.; BOCK, C.; MACDOUGALL, B. R., Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties. *Proceedings A*, 471, 2015.
9. SALANECK, W. R.; FRIEND, R. H.; BRÉDAS, J. L. Electronic structure of conjugated polymers: consequences of electron–lattice coupling. **Physics Reports**, 319 (6), 231-251, 1999.

10. FURUKAWA, Y. Electronic Absorption and Vibrational Spectroscopies of Conjugated Conducting Polymers. **The Journal of Physical Chemistry**, 100 (39), 15644-15653, 1996.
11. BREDAS, J. L.; STREET, G. B. Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. **Accounts of Chemical Research**, 18 (10), 309-315, 1985.
12. SU, N.; LI, H. B.; YUAN, S. J.; YI, S. P.; YIN, E. Q. Synthesis and characterization of polypyrrole doped with anionic spherical polyelectrolyte brushes. **Express Polymer Letters**, 6 (9), 697-705, 2012.
13. SANTOS, M. J. L.; BROLO, A. G.; GIROTTO, E. M. Study of polaron and bipolaron states in polypyrrole by in situ Raman spectroelectrochemistry. **Electrochimica Acta**, 52 (20), 6141-6145, 2007.
14. FERMÍN, D. J.; TERUEL, H.; SCHARIFKER, B. R. Changes in the population of neutral species and charge carriers during electrochemical oxidation of polypyrrole. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 401 (1), 207-214, 1996.
15. SCHARIFKER, B. R.; GARCIA PASTORIZA, E.; MARINO, W. The growth of polypyrrole films on electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 300 (1-2), 85-98, 1991.
16. RANDRIAMAHAZAKA, H.; NOEL, V.; CHEVROT, C. Nucleation and growth of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) in acetonitrile on platinum under potentiostatic conditions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 472 (2), 103-111, 1999.
17. LICONA-SANCHEZ, T. D. J.; ALVAREZ-ROMERO, G. A.; MENDOZA-HUIZAR, L. H.; GALAN-VIDAL, C. A.; PALOMAR-PARDAVE, M.; ROMERO-ROMO, M.; HERRERA-HERNANDEZ, H.; URUCHURTU, J.; JUAREZ-GARCIA, J. M. Nucleation and Growth Kinetics of Electrodeposited Sulfate-Doped Polypyrrole: Determination of the Diffusion Coefficient of SO_4^{2-} in the Polymeric Membrane. **Journal of Physical Chemistry B**, 114 (30), 9737-9743, 2010.
18. PALOMAR-PARDAVE, M.; SCHARIFKER, B. R.; ARCE, E. M.; ROMERO-ROMO, M. Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers - Reduction of protons during cobalt electrodeposition. **Electrochimica Acta**, 50 (24), 4736-4745, 2005.

19. GENIES, E. M.; BIDAN, G.; DIAZ, A. F. Spectroelectrochemical study of polypyrrole films. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, 149 (1), 101-113, 1983.
20. SARGIN, P. S.; TOPPARE, L.; YURTSEVER, E. Growth mechanisms of polypyrroles. **Polymer**, 37 (7), 1151-1155, 1996.
21. STREET, G.; CLARKE, T.; GEISS, R.; LEE, V.; NAZZAL, A.; PflUGER, P.; SCOTT, J. Characterization of polypyrrole. **Journal de Physique Colloques**, 44 (C3), C3-599-C3-606, 1983.
22. TAN, Y.; GHANDI, K. Kinetics and mechanism of pyrrole chemical polymerization. **Synthetic Metals**, 175, 183-191, 2013.
23. PLANCHE, M. F.; THIEBLEMONT, J. C.; MAZARS, N.; BIDAN, G. Kinetic study of pyrrole polymerization with iron(III) chloride in water. **Journal of Applied Polymer Science**, 52 (13), 1867-1877, 1994.
24. JANG, K. S.; LEE, H.; MOON, B. Synthesis and characterization of water soluble polypyrrole doped with functional dopants. **Synthetic Metals**, 143 (3), 289-294, 2004.
25. OMASTOVA, M.; TRCHOVA, M.; KOVAROVA, J.; STEJSKAL, J. Synthesis and structural study of polypyrroles prepared in the presence of surfactants. **Synthetic Metals**, 138 (3), 447-455, 2003.
26. GUILLAMON FRUTOS, F. J.; FERNANDEZ OTERO, T.; FERNANDEZ ROMERO, A. J. Structural reorganization of the PPy/DBS films caused by the reduction branch of potentiodynamic polymerization. **Electrochimica Acta**, 52 (11), 3621-3629, 2007.
27. PAISAL, R.; PADILLA, R. M. J.; FERNANDEZ ROMERO, A. J. Electrosynthesis and properties of the polypyrrole/dodecylbenzene sulfonate polymer. Influence of structural micellar changes of sodium dodecylbenzene sulfonate at high concentrations. **Electrochimica Acta**, 56 (18), 6345-6351, 2011.
28. IZADI-NAJAFABADI, A.; TAN, D. T. H.; MADDEN, J. D. Towards high power polypyrrole/carbon capacitors. **Synthetic Metals**, 152 (1-3), 129-132, 2005.

29. FUCHIWAKI, M.; MARTINEZ, J. G.; OTERO, T. F. Polypyrrole Asymmetric Bilayer Artificial Muscle: Driven Reactions, Cooperative Actuation, and Osmotic Effects. **Advanced Functional Materials**, 25 (10), 1535-1541, 2015.
30. LI, Y.; QIAN, R. Stability of conducting polymers from the electrochemical point of view. **Synthetic Metals**, 53 (2), 149-154, 1993.
31. SADKI, S.; SCHOTTLAND, P.; BRODIE, N.; SABOURAUD, G. The mechanisms of pyrrole electropolymerization. **Chemical Society Reviews**, 29 (5), 283-293, 2000.
32. DUBAL, D. P.; LEE, S. H.; KIM, J. G.; KIM, W. B.; LOKHANDE, C. D. Porous polypyrrole clusters prepared by electropolymerization for a high performance supercapacitor. **Journal of Materials Chemistry**, 22 (7), 3044-3052, 2012.
33. DAS, I.; GOEL, N.; GUPTA, S. K.; AGRAWAL, N. R. Electropolymerization of pyrrole: Dendrimers, nano-sized patterns and oscillations in potential in presence of aromatic and aliphatic surfactants. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 670, 1-10, 2012.
34. DUBAL, D. P.; CABAN-HUERTAS, Z.; HOLZE, R.; GOMEZ-ROMERO, P. Growth of polypyrrole nanostructures through reactive templates for energy storage applications. **Electrochimica Acta**, 191, 346-354, 2016.
35. LU, X.; ZHANG, W.; WANG, C.; WEN, T.-C.; WEI, Y. One-dimensional conducting polymer nanocomposites: Synthesis, properties and applications. **Progress in Polymer Science**, 36 (5), 671-712, 2011.
36. DEMOUSTIER-CHAMPAGNE, S.; STAVAUX, P.-Y. Effect of Electrolyte Concentration and Nature on the Morphology and the Electrical Properties of Electropolymerized Polypyrrole Nanotubules. **Chemistry of Materials**, 11 (3), 829-834, 1999.
37. YANG, X. M.; ZHU, Z. X.; DAI, T. Y.; LU, Y. Facile fabrication of functional polypyrrole nanotubes via a reactive self-degraded template. **Macromolecular Rapid Communications**, 26 (21), 1736-1740, 2005.
38. HUANG, Z.-B.; YIN, G.-F.; LIAO, X.-M.; GU, J.-W. Conducting polypyrrole in tissue engineering applications. **Frontiers of Materials Science**, 8 (1), 39-45, 2014.

39. SPAIN, E.; KEYES, T. E.; FORSTER, R. Polypyrrole-gold nanoparticle composites for highly sensitive DNA detection. **Electrochimica Acta**, 109, 102-109, 2013.
40. TALAGAEVA, N. V.; ZOLOTUKHINA, E. V.; PISAREVA, P. A.; VOROTYNTSEV, M. A. Electrochromic properties of Prussian blue-polypyrrole composite films in dependence on parameters of synthetic procedure. **Journal of Solid State Electrochemistry**, 20 (5), 1235-1240, 2016.
41. YALCINKAYA, S.; DEMETGUL, C.; TIMUR, M.; COLAK, N. Electrochemical synthesis and characterization of polypyrrole/chitosan composite on platinum electrode: Its electrochemical and thermal behaviors. **Carbohydrate Polymers**, 79 (4), 908-913, 2010.
42. CHEN, Y. L.; DU, L. H.; YANG, P. H.; SUN, P.; YU, X.; MAI, W. J. Significantly enhanced robustness and electrochemical performance of flexible carbon nanotube-based supercapacitors by electrodepositing polypyrrole. **Journal of Power Sources**, 287, 68-74, 2015.
43. LI, Y.; LOUARN, G.; AUBERT, P. H.; ALAIN-RIZZO, V.; GALMICHE, L.; AUDEBERT, P.; MIOMANDRE, F. Polypyrrole-modified graphene sheet nanocomposites as new efficient materials for supercapacitors. **Carbon**, 105, 510-520, 2016.
44. ZANG, J.; BAO, S.-J.; LI, C. M.; BIAN, H.; CUI, X.; BAO, Q.; SUN, C. Q.; GUO, J.; LIAN, K. Well-Aligned Cone-Shaped Nanostructure of Polypyrrole/RuO₂ and Its Electrochemical Supercapacitor. **The Journal of Physical Chemistry C**, 112 (38), 14843-14847, 2008.
45. GAO, Y.; DING, K.; XU, X.; WANG, Y.; YU, D. PPy film/TiO₂ nanotubes composite with enhanced supercapacitive properties. **Rsc Advances**, 4 (52), 27130-27134, 2014.
46. SHARMA, R. K.; RASTOGI, A. C.; DESU, S. B. Manganese oxide embedded polypyrrole nanocomposites for electrochemical supercapacitor. **Electrochimica Acta**, 53 (26), 7690-7695, 2014.

47. YUAN, L. Y.; WAN, C. Y.; YE, X. R.; WU, F. H. Facial Synthesis of Silver-incorporated Conductive Polypyrrole Submicron Spheres for Supercapacitors. **Electrochimica Acta**, 213, 115-123, 2016.
48. QU, Q.; ZHU, Y.; GAO, X.; WU, Y. Core–Shell Structure of Polypyrrole Grown on V₂O₅ Nanoribbon as High Performance Anode Material for Supercapacitors. **Advanced Energy Materials**, 2 (8), 950-955, 2012.
49. LI, P.; YANG, Y.; SHI, E.; SHEN, Q.; SHANG, Y.; WU, S.; WEI, J.; WANG, K.; ZHU, H.; YUAN, Q.; CAO, A.; WU, D. Core-Double-Shell, Carbon Nanotube@Polypyrrole@MnO₂ Sponge as Freestanding, Compressible Supercapacitor Electrode. **ACS Applied Materials & Interfaces**, 6 (7), 5228-5234, 2014.
50. SOARES, J. C.; FOSCHINI, M.; EIRAS, C.; SANCHES, E. A.; GONCALVES, D. Electrosynthesis and Optical Characterization of Poly(p-phenylene), Polypyrrole and Poly(p-phenylene)-polypyrrole Films. **Materials Research-Ibero-American Journal of Materials**, 17 (2), 332-337, 2014.
51. CLOCHARD, M. C.; BAUDIN, C.; BETZ, N.; LE MOEL, A.; BITTENCOURT, C.; HOUSSIAU, L.; PIREAUX, J. J.; CALDEMAISON, D. New sulfonated pyrrole and pyrrole 3-carboxylic acid copolymer membranes via track-etched templates. **Reactive & Functional Polymers**, 66 (11), 1296-1305, 2006.
52. CLAYDEN, J. P.; GREEVES, N.; WARREN, S., *Organic Chemistry*. 2nd ed.; Oxford University Press: Oxford, 2012.
53. WANG, H. L.; O'MALLEY, R. M.; FERNANDEZ, J. E. Electrochemical and Chemical Polymerization of Imidazole and Some of Its Derivatives. **Macromolecules**, 27 (4), 893-901, 1994.
54. HUANG, J.-H.; CHU, C.-W. Achieving efficient poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-based supercapacitors by controlling the polymerization kinetics. **Electrochimica Acta**, 56 (20), 7228-7234, 2011.
55. SHOWN, I.; GANGULY, A.; CHEN, L.-C.; CHEN, K.-H. Conducting polymer-based flexible supercapacitor. **Energy Science & Engineering**, 3 (1), 2-26, 2015.
56. WOLFART, F.; LORENZEN, A. L.; NAGATA, N.; VIDOTTI, M. Nickel/cobalt alloys modified electrodes: Synthesis, characterization and optimization of the

electrocatalytical response. **Sensors and Actuators B-Chemical**, 186, 528-535, 2013.

57. VIDOTTI, M.; TORRESI, R.; CORDOBA DE TORRESI, S. I. Nickel hydroxide modified electrodes: a review study concerning its structural and electrochemical properties aiming the application in electrocatalysis, electrochromism and secondary batteries. **Quimica Nova**, 33 (10), 2176-2186, 2010.

58. MARTINS, P. R.; ARAÚJO PARUSSULO, A. L.; TOMA, S. H.; ROCHA, M. A.; TOMA, H. E.; ARAKI, K. Highly stabilized α -NiCo(OH)₂ nanomaterials for high performance device application. **Journal of Power Sources**, 218, 1-4, 2012.

59. TAN, P.; XIAO, T.; TAN, X. Y.; XIANG, P.; JIANG, L. H.; WU, D. Facile preparation of 3D porous Ni(OH)₂/AC-Ni as high performance binder free electrode for supercapacitors. **Journal of Alloys and Compounds**, 656, 714-719, 2016.

60. ZHOU, Q. F.; CUI, M. W.; TAO, K. Y.; YANG, Y. Z.; LIU, X. G.; KANG, L. T. High areal capacitance three-dimensional Ni@Ni(OH)₂ foams via in situ oxidizing Ni foams in mild aqueous solution. **Applied Surface Science**, 365, 125-130, 2016.

61. ZHANG, J.; SHI, L.; LIU, H.; DENG, Z.; HUANG, L.; MAI, W.; TAN, S.; CAI, X. Utilizing polyaniline to dominate the crystal phase of Ni(OH)₂ and its effect on the electrochemical property of polyaniline/Ni(OH)₂ composite. **Journal of Alloys and Compounds**, 651, 126-134, 2015.

62. ZHIYONG, J. In *The synthesis of flower-like layered double hydroxides nanocrystals and their calcined products*. **International Conference on Materials for Renewable Energy & Environment**, 678-682, 2011.

63. CARNEIRO, F. F.; PIGNATI, W.; RIGOTTO, R. M.; AUGUSTO, L. G. S.; RIZOLLO, A.; MULLER, N. M.; ALEXANDRE, V. P.; FRIEDRICH, K.; MELLO, M. S. C. Dossiê ABRASCO –Um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde. 98, **2012**.

64. LOUVANDINI, P.; LIINS, G. A. I.; MACHADO, J. M. H.; MACIEL, J.; NETTO, G. F.; ROLHFS, D. B. Modelo De Atenção Integral à Saúde de Populações Expostas a Agrotóxicos. *No Prelo* **2011**.

65. DONARSKI, W. J.; DUMAS, D. P.; HEITMEYER, D. P.; LEWIS, V. E.; RAUSHEL, F. M. Structure Activity Relationships in the Hydrolysis of Substrates by

the Phosphotriesterase from *Pseudomonas-Diminuta*. **Biochemistry-Us**, 28 (11), 4650-4655, 1989.

66. CHAPALAMADUGU, S.; CHAUDHRY, G. S. Microbiological and biotechnological aspects of metabolism of carbamates and organophosphates. **Critical Reviews in Biotechnology**, 12, 357-389, 1992.

67. ORTH, E. S. Reações nucleofílicas de desfosforilação com imidazol e hidroxamato: modelagem em sistemas intra-e intermolecular, polimérico e micelar. Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Florianópolis - SC, 197, 2011.

68. GIUSTI, L. A.; MEDEIROS, M.; FERREIRA, N. L.; MORA, J. R.; FIEDLER, H. D. Polymers containing imidazole groups as nanoreactors for hydrolysis of esters. **Journal of Physical Organic Chemistry**, 27 (4), 297-302, 2014.

69. LENARDÃO, E. J.; FREITAG, R. A.; DABDOUB, M. J.; BATISTA, A. C. F.; SILVEIRA, C. D. C. "Green chemistry": os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. **Química Nova**, 26, 123-129, 2003.

70. BRUCE, D. A. Mechanical Catalysis: Methods of Enzymatic, Homogeneous, and Heterogeneous Catalysis. **Journal of the American Chemical Society**, 131 (40), 14597-14597, 2009.

71. CHANG, Y.-C.; CHEN, D.-H. Highly efficient hydrolysis of phosphodiester by a copper(II)-chelated chitosan magnetic nanocarrier. **Reactive and Functional Polymers**, 69 (8), 601-605, 2009.

72. ORTH, E. S.; FONSACA, J. E. S.; ALMEIDA, T. G.; DOMINGUES, S. H.; FERREIRA, J. G. L.; ZARBIN, A. J. G. Functionalized graphene oxide as a nanocatalyst in dephosphorylation reactions: pursuing artificial enzymes. **Chemical Communications**, 50 (69), 9891-9894, 2014.

73. CHALK, S. G.; MILLER, J. F. Key challenges and recent progress in batteries, fuel cells, and hydrogen storage for clean energy systems. **Journal of Power Sources**, 159 (1), 73-80, 2006.

74. DIOUF, B.; PODE, R. Potential of lithium-ion batteries in renewable energy. **Renewable Energy**, 76, 375-380, 2015.

75. GONZÁLEZ, A.; GOIKOLEA, E.; BARRENA, J. A.; MYSYK, R. Review on supercapacitors: Technologies and materials. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 58, 1189-1206, 2016.
76. BURESCH, M., Photovoltaic energy systems: design and installation. McGraw-Hill, New York, NY, USA; None: p Medium: X; Size: Pages: 335, 1983.
77. KIM, B. K.; SY, S.; YU, A.; ZHANG, J., Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Conversion. In **Handbook of Clean Energy Systems**, John Wiley & Sons, Ltd: 2015.
78. DUBAL, D. P.; AYYAD, O.; RUIZ, V.; GOMEZ-ROMERO, P. Hybrid energy storage: the merging of battery and supercapacitor chemistries. **Chemical Society reviews**, 44 (7), 1777-90, **2015**.
79. ZHAO, J. C.; WANG, J.; XU, J. L. Synthesis and Electrochemical Characterization of Mesoporous MnO₂. **Journal of Chemistry**, 5, 2015.
80. INAMDAR, A. I.; KIM, Y.; PAWAR, S. M.; KIM, J. H.; IM, H.; KIM, H. Chemically grown, porous, nickel oxide thin-film for electrochemical supercapacitors. **Journal of Power Sources**, 196 (4), 2393-2397, 2011.
81. SUBRAMANIAN, V.; HALL, S. C.; SMITH, P. H.; RAMBABU, B. Mesoporous anhydrous RuO₂ as a supercapacitor electrode material. **Solid State Ionics**, 175 (1–4), 511-515, 2004.
82. LI, H.; WANG, J.; CHU, Q.; WANG, Z.; ZHANG, F.; WANG, S. Theoretical and experimental specific capacitance of polyaniline in sulfuric acid. **Journal of Power Sources**, 190 (2), 578-586, 2009.
83. WANG, J.; XU, Y.; WANG, J.; ZHU, J.; BAI, Y.; XIONG, L. Study on Capacitance Evolving Mechanism of Polypyrrole during Prolonged Cycling. **Journal of Physical Chemistry B**, 118 (5), 1353-1362, 2014.
84. HUSSAIN, A. M. P.; KUMAR, A. Enhanced electrochemical stability of all-polymer redox supercapacitors with modified polypyrrole electrodes. **Journal of Power Sources**, 161 (2), 1486-1492, 2006.
85. DUBAL, D. P.; CHODANKAR, N. R.; CABAN-HUERTAS, Z.; WOLFART, F.; VIDOTTI, M.; HOLZE, R.; LOKHANDE, C. D.; GOMEZ-ROMERO, P. Synthetic

approach from polypyrrole nanotubes to nitrogen doped pyrolyzed carbon nanotubes for asymmetric supercapacitors. **Journal of Power Sources**, 308, 158-165, 2016.

86. WU, X.; WANG, Q.; ZHANG, W.; WANG, Y.; CHEN, W. Nanorod structure of Polypyrrole-covered MoO_3 for supercapacitors with excellent cycling stability. **Materials Letters**, 182, 121-124, 2016.

87. OTERO, T. F.; MARTINEZ, J. G. Ionic exchanges, structural movements and driven reactions in conducting polymers from bending artificial muscles. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 199, 27-30, 2014.

88. CHEN, W.; XIA, C.; RAKHI, R. B.; ALSHAREEF, H. N. A general approach toward enhancement of pseudocapacitive performance of conducting polymers by redox-active electrolytes. **Journal of Power Sources**, 267, 521-526, 2014.

89. MARCHESI, L. F.; PEREIRA, E. C. The influence of the drying process on electrochemical properties of P3HT/PCBM (1.00/0.25 wt%) electrodes. **Synthetic Metals**, 194, 82-87, 2014.

90. MARCHESI, L. F.; JACUMASSO, S. C.; QUINTANILHA, R. C.; WINNISCHOFER, H.; VIDOTTI, M. The electrochemical impedance spectroscopy behavior of poly(aniline) nanocomposite electrodes modified by Layer-by-Layer deposition. **Electrochimica Acta**, 174, 864-870, 2015.

91. KIEFER, R.; TEMMER, R.; AYDEMIR, N.; TRAVAS-SEJDIC, J.; AABLOO, A.; TAMM, T. Electrochemistry of interlayer supported polypyrrole tri-layer linear actuators. **Electrochimica Acta**, 122, 322-328, 2014.

92. MARCOS, M. L.; RODRIGUEZ, I.; GONZALEZVELASCO, J. Mechanism of formation of polypyrrole on a pt electrode from aqueous-solutions. **Electrochimica Acta**, 32 (10), 1453-1459, 1987.

93. OTERO, T. F.; TEJADA, R.; ELOLA, A. S. Formation and modification of polypyrrole films on platinum electrodes by cyclic voltammetry and anodic polarization. **Polymer**, 28 (4), 651-658, 1987.

94. RUANGCHUAY, L.; SCHWANK, J.; SIRIVAT, A. Surface degradation of alpha-naphthalene sulfonate-doped polypyrrole during XPS characterization. **Applied Surface Science**, 199 (1-4), 128-137, 2002.

95. BREDAS, J. L.; SCOTT, J. C.; YAKUSHI, K.; STREET, G. B. Polarons and bipolarons in polypyrrole - evolution of the band-structure and optical-spectrum upon doping. **Physical Review B**, 30 (2), 1023-1025, 1984.
96. WANG, K.; ZHANG, X.; LI, C.; ZHANG, H.; SUN, X.; XU, N.; MA, Y. Flexible solid-state supercapacitors based on a conducting polymer hydrogel with enhanced electrochemical performance. **Journal of Materials Chemistry A**, 2 (46), 19726-19732, 2014.
97. YANG, C.; LIU, P.; ZHAO, Y. Preparation and characterization of coaxial halloysite/polypyrrole tubular nanocomposites for electrochemical energy storage. **Electrochimica Acta**, 55 (22), 6857-6864, 2010.
98. KIM, B. C.; TOO, C. O.; KWON, J. S.; BO, J. M.; WALLACE, G. G. A flexible capacitor based on conducting polymer electrodes. **Synthetic Metals**, 161 (11-12), 1130-1132, 2011.
99. HUGHES, M.; CHEN, G. Z.; SHAFFER, M. S. P.; FRAY, D. J.; WINDLE, A. H. Controlling the nanostructure of electrochemically grown nanoporous composites of carbon nanotubes and conducting polymers. **Composites Science and Technology**, 64 (15), 2325-2331, 2004.
100. JUREWICZ, K.; DELPEUX, S.; BERTAGNA, V.; BEGUIN, F.; FRACKOWIAK, E. Supercapacitors from nanotubes/polypyrrole composites. **Chemical Physics Letters**, 347 (1-3), 36-40, 2001.
101. MUTHULAKSHMI, B.; KALPANA, D.; PITCHUMANI, S.; RENGANATHAN, N. G. Electrochemical deposition of polypyrrole for symmetric supercapacitors. **Journal of Power Sources**, 158 (2), 1533-1537, 2006.
102. TRIPATHI, S. K.; KUMAR, A.; HASHMI, S. A. Electrochemical redox supercapacitors using PVdF-HFP based gel electrolytes and polypyrrole as conducting polymer electrode. **Solid State Ionics**, 177 (33-34), 2979-2985, 2006.
103. BAZZAOU, M.; MARTINS, J. I.; COSTA, S. C.; BAZZAOU, E. A.; REIS, T. C.; MARTINS, L. Sweet aqueous solution for electrochemical synthesis of polypyrrole: Part 2. On ferrous metals. **Electrochimica Acta**, 51 (21), 4516-4527, 2006.

104. LI, C. M.; SUN, C. Q.; CHEN, W.; PAN, L. Electrochemical thin film deposition of polypyrrole on different substrates. **Surface and Coatings Technology**, 198 (1–3), 474-477, 2005.
105. CUI, X.; HETKE, J. F.; WILER, J. A.; ANDERSON, D. J.; MARTIN, D. C. Electrochemical deposition and characterization of conducting polymer polypyrrole/PSS on multichannel neural probes. **Sensors and Actuators A: Physical**, 93 (1), 8-18, 2001.
106. THOMPSON, B. C.; MOULTON, S. E.; RICHARDSON, R. T.; WALLACE, G. G. Effect of the dopant anion in polypyrrole on nerve growth and release of a neurotrophic protein. **Biomaterials**, 32 (15), 3822-3831, 2011.
107. MALITESTA, C.; LOSITO, I.; SABBATINI, L.; ZAMBONIN, P. G. Applicability of chemical derivatization – X-ray photoelectron spectroscopy (CD–XPS) to the characterization of complex matrices: case of electrosynthesized polypyrroles. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, 97 (3), 199-208, 1998.
108. FURUKAWA, Y.; TAZAWA, S.; FUJII, Y.; HARADA, I. Raman-spectra of polypyrrole and its 2,5-c-13-substituted and c-deuterated analogs in doped and undoped states. **Synthetic Metals**, 24 (4), 329-341, 1988.
109. RAWAL, I.; KAUR, A. Synthesis of mesoporous polypyrrole nanowires/nanoparticles for ammonia gas sensing application. **Sensors and Actuators a-Physical**, 203, 92-102, 2013.
110. VIGMOND, S. J.; GHAEMMAGHAMI, V.; THOMPSON, M. Raman and resonance raman-spectra of polypyrrole with application to sensor - gas probe interactions. **Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie**, 73 (10), 1711-1718, 1995.
111. ZARBIN, A. J. G. Novos nanocompósitos obtidos pelas interações de compostos organometálicos e polímeros condutores com vidros porosos. Universidade Estadual de Campinas - Unicamp, Campinas, 1997.
112. ALDABBAGH, F.; BOWMAN, W. R.; MANN, E. Oxidative radical cyclisations onto imidazoles and pyrroles using Bu₃SnH. **Tetrahedron Letters**, 38 (45), 7937-7940, 1997.

113. NARAYANAN, S.; VANGAPANDU, S.; JAIN, R. Regiospecific Synthesis of 2,3-Disubstituted-L-Histidines and Histamines. **Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters**, 11 (9), 1133-1136, 2001.
114. MARCHESI, L. F. Q. P.; SIMOES, F. R.; POGRIFKA, L. A.; PEREIRA, E. C. Investigation of Polypyrrole Degradation Using Electrochemical Impedance Spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry B**, 115 (31), 9570-9575, 2011.
115. BUENO, P. R.; MIZZON, G.; DAVIS, J. J. Capacitance Spectroscopy: A Versatile Approach To Resolving the Redox Density of States and Kinetics in Redox-Active Self-Assembled Monolayers. **The Journal of Physical Chemistry B**, 116 (30), 8822-8829, 2012.
116. SIVARAMAN, P.; KUSHWAHA, R. K.; SHASHIDHARA, K.; HANDE, V. R.; THAKUR, A. P.; SAMUI, A. B.; KHANDPEKAR, M. M. All solid supercapacitor based on polyaniline and crosslinked sulfonated poly[ether ether ketone]. **Electrochimica Acta**, 55 (7), 2451-2456, 2010.
117. KIM, S.-K.; KIM, H. J.; LEE, J.-C.; BRAUN, P. V.; PARK, H. S. Extremely Durable, Flexible Supercapacitors with Greatly Improved Performance at High Temperatures. **ACS Nano**, 9 (8), 8569-8577, 2015.
118. LIU, W.; YAN, X.; CHEN, J.; FENG, Y.; XUE, Q. Novel and high-performance asymmetric micro-supercapacitors based on graphene quantum dots and polyaniline nanofibers. **Nanoscale**, 5 (13), 6053-6062, 2013.
119. ZHAO, Y.; WEI, H.; AROWO, M.; YAN, X.; WU, W.; CHEN, J.; WANG, Y.; GUO, Z. Electrochemical energy storage by polyaniline nanofibers: high gravity assisted oxidative polymerization vs. rapid mixing chemical oxidative polymerization. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 17 (2), 1498-1502, 2015.
120. HOSTERT, L.; DE ALVARENGA, G.; VIDOTTI, M.; MARCHESI, L. F. Sonoelectrodeposition of poly(pyrrole) films: Electrochemical and morphological effects caused by the ultrasonic amplitude. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 774, 31-35, 2016.
121. HAN, D. X.; CHU, Y.; YANG, L. K.; LIU, Y.; LV, Z. X. Reversed micelle polymerization: a new route for the synthesis of DBSA-polyaniline nanoparticles.

Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 259 (1-3), 179-187, 2005.

122. BIESINGER, M. C.; PAYNE, B. P.; LAU, L. W. M.; Gerson, A.; Smart, R. S. C. X-ray photoelectron spectroscopic chemical state quantification of mixed nickel metal, oxide and hydroxide systems. **Surface and Interface Analysis**, 41 (4), 324-332, 2009.

123. MARCHETTI, L.; MISERQUE, F.; PERRIN, S.; PIJOLAT, M. XPS study of Ni-base alloys oxide films formed in primary conditions of pressurized water reactor. **Surface and Interface Analysis**, 47 (5), 632-642, 2015.

124. GROSVENOR, A. P.; KOBE, B. A.; BIESINGER, M. C.; MCINTYRE, N. S. Investigation of multiplet splitting of Fe 2p XPS spectra and bonding in iron compounds. **Surface and Interface Analysis**, 36 (12), 1564-1574, 2004.

125. RAMESH, T. N.; KAMATH, P. V. Synthesis of nickel hydroxide: Effect of precipitation conditions on phase selectivity and structural disorder. **Journal of Power Sources**, 156 (2), 655-661, 2006.

126. XU, L.; DING, Y.-S.; CHEN, C.-H.; ZHAO, L.; RIMKUS, C.; JOESTEN, R.; SUIB, S. L. 3D Flowerlike α -Nickel Hydroxide with Enhanced Electrochemical Activity Synthesized by Microwave-Assisted Hydrothermal Method. **Chemistry of Materials**, 20 (1), 308-316, 2008.

127. RAVICHANDRAN, S.; NAGARAJAN, S.; KOKIL, A.; PONRATHNAM, T.; BOULDIN, R. M.; BRUNO, F. F.; SAMUELSON, L.; KUMAR, J.; NAGARAJAN, R. Micellar Nanoreactors for Hematin Catalyzed Synthesis of Electrically Conducting Polypyrrole. **Langmuir**, 28 (37), 13380-13386, 2012.

128. WEN, Q.; PAN, X.; HU, Q.-X.; ZHAO, S.-J.; HOU, Z.-F.; YU, Q.-Z. Structure-property relationship of dodecylbenzenesulfonic acid doped polypyrrole. **Synthetic Metals**, 164, 27-31, 2013.

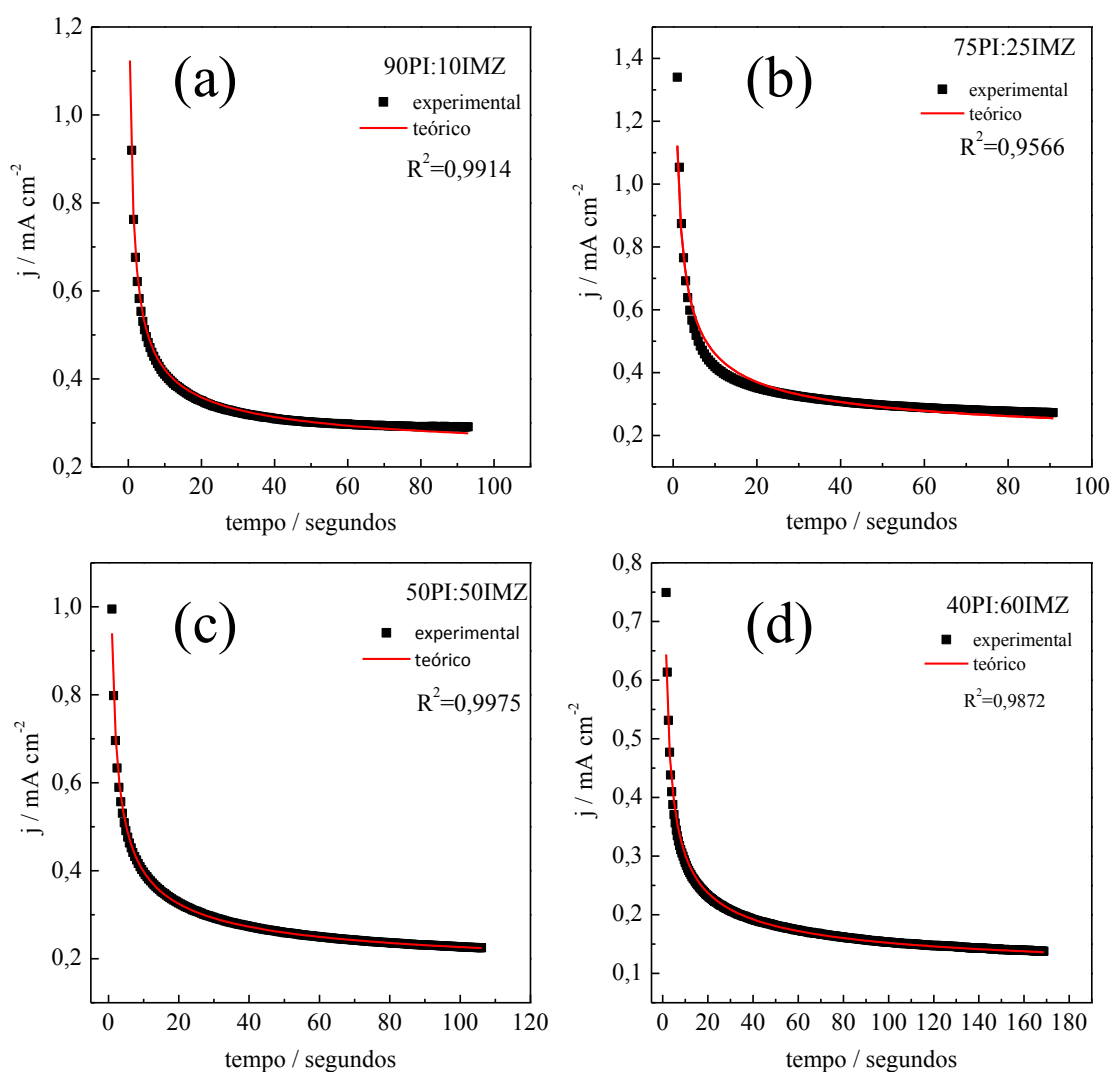
129. JING, S.; XING, S.; YU, L.; ZHAO, C. Synthesis and characterization of Ag/polypyrrole nanocomposites based on silver nanoparticles colloid. **Materials Letters**, 61 (23-24), 4528-4530, 2007.

130. MIAO, C.; ZHU, Y.; HUANG, L.; ZHAO, T. Synthesis, characterization, and electrochemical performances of alpha nickel hydroxide by coprecipitating Sn^{2+} . **Ionics**, 21 (8), 2295-2302, 2015.
131. PROVAZI, K.; GIZ, M. J.; DALL'ANTONIA, L. H.; DE TORRESI, S. I. C. The effect of Cd, Co, and Zn as additives on nickel hydroxide opto-electrochemical behavior. **Journal of Power Sources**, 102 (1-2), 224-232, 2001.
132. FAURE, C.; DELMAS, C.; FOUASSIER, M. Characterization of a turbostratic alpha-nickel hydroxide quantitatively obtained from an NiSO_4 solution. **Journal of Power Sources**, 35 (3), 279-290, 1991.
133. FREITAS, M. Nickel hydroxide powder for NiO center dot $\text{OH}/\text{Ni}(\text{OH})_2$ electrodes of the alkaline batteries. **Journal of Power Sources**, 93 (1-2), 163-173, 2001.
134. BEGUM, S. N.; MURALIDHARAN, V. S.; BASHA, C. A. The influences of some additives on electrochemical behaviour of nickel electrodes. **International Journal of Hydrogen Energy**, 34 (3), 1548-1555, 2009.
135. SHAW, D. J., 5 - The solid-gas interface. In **Introduction to Colloid and Surface Chemistry** (Fourth Edition), Butterworth-Heinemann: Oxford, 1992; pp 115-150.
136. LU, J.; LIM, S. X.; SOW, C. H. A Focused Laser Beam: A Useful and Versatile Tool for 1D Nanomaterials Research: A Review. **Journal of Materials Science & Technology**, 31 (6), 616-629, 2015.
137. TANG, Z.; TANG, C.-H.; GONG, H. A High Energy Density Asymmetric Supercapacitor from Nano-architected $\text{Ni}(\text{OH})_2$ /Carbon Nanotube Electrodes. **Advanced Functional Materials**, 22 (6), 1272-1278, 2012 .
138. JIANG, H.; LI, C.; SUN, T.; MA, J. High-performance supercapacitor material based on $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanowire- MnO_2 nanoflakes core-shell nanostructures. **Chemical Communications**, 48 (20), 2606-2608, 2012.
139. SI, P.; DING, S.; LOU, X.-W.; KIM, D.-H. An electrochemically formed three-dimensional structure of polypyrrole/graphene nanoplatelets for high-performance supercapacitors. **RSC Advances**, 1 (7), 1271-1278, 2011.

ANEXO I

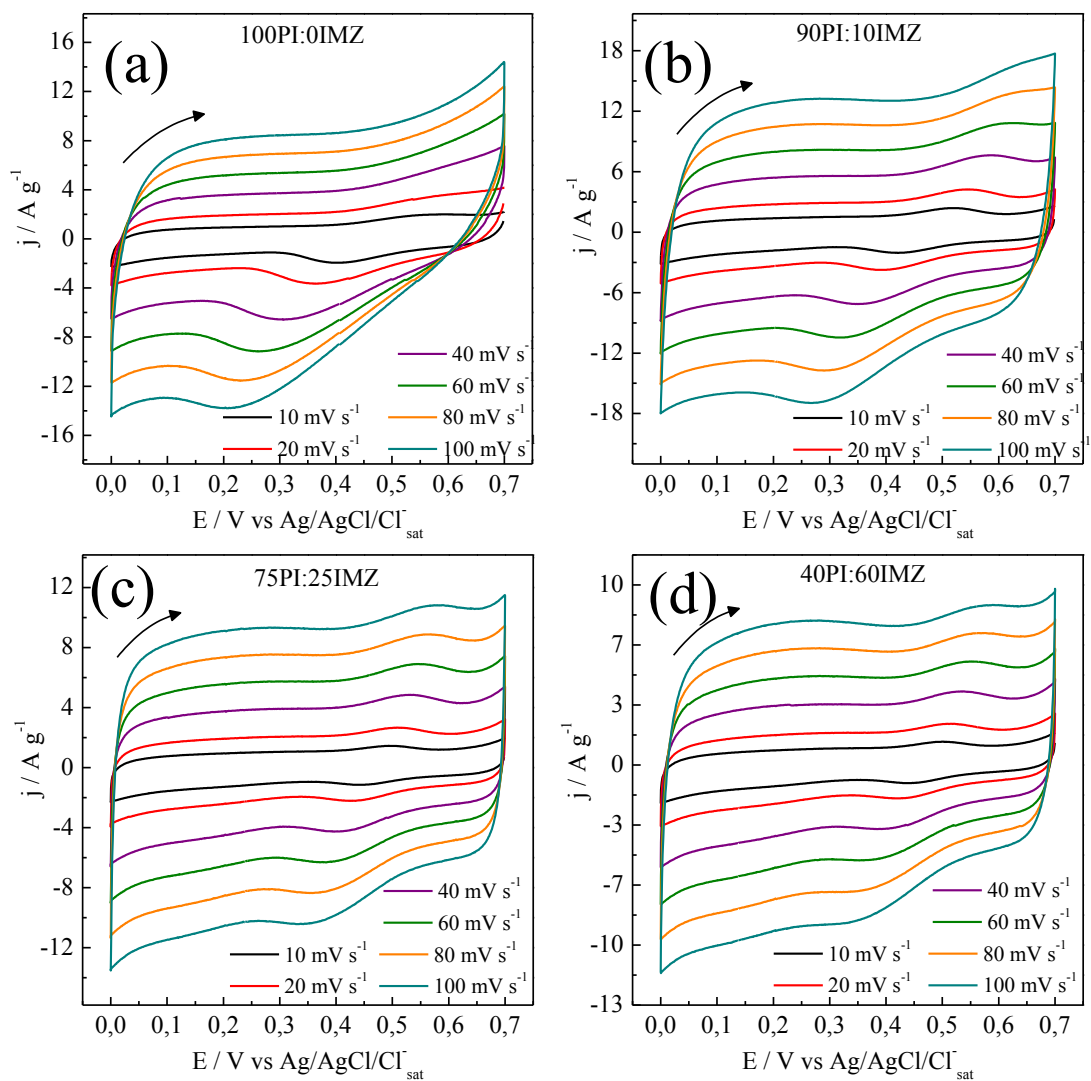
Curvas de eletropolimerização do PI na presença de IMZ e o ajuste cinético realizado usando a Equação abaixo.

$$J_{total}(t) = (P_1 + P_4 t^{-1/2}) \left(1 - \exp \left\{ -P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right] \right\} \right)$$



ANEXO II

Perfil voltamétrico dos eletrodos de PPI / IMZ em diferentes velocidades de varredura (10 - 100 mV s^{-1}) investigados no intervalo de potencial entre 0,0 e 0,7 V vs $\text{Ag/AgCl/Cl}^-_{\text{sat}}$ em solução de H_2SO_4 1 mol L^{-1} .



ANEXO III

Informações Acadêmicas

Disciplinas realizadas como requisito para a obtenção do título de Doutor em Química

Disciplina	Créditos	Conceito
Físico Química Avançada	4	A
Catálise e Cinética	4	A
Nanoquímica e Nanomateriais	4	A
Microscopia em Ciência dos Materiais	4	A
Prática de docência em Química	1	A
Seminários C	1	A
Seminários D	1	A

Bolsista Capes em Doutorado Sanduíche no exterior pelo Programa PDSE:

Período da bolsa: 01/11/2014 a 31/10/2015

Instituição de ensino: Universitat Autònoma de Barcelona - Institut Català de Nanociència y Nanotecnología (ICN2)

Orientador: Prof. Dr. Pedro Gómez-Romero

ANEXO IV

Produção científica

Artigos completos aceitos e publicados em periódicos

WOLFART, F.; MACIEL, A.; NAGATA, N.; VIDOTTI, M.; *Electrocatalytical properties presented by Cu/Ni alloy modified electrodes toward the oxidation of glucose*. **Journal of Solid State Electrochemistry**, (2013) 17, 1333-1338. DOI 10.1007/s10008-013-1998-2.

WOLFART, F.; LORENZEN, A. L.; NAGATA, N.; VIDOTTI, M.; *Nickel/cobalt alloys modified electrodes: Synthesis, characterization and optimization of the electrocatalytical response*. **Sensors and Actuators B-Chemical**, (2013) 186, 528-535. DOI 10.1016/j.snb.2013.06.025.

WOLFART, F.; DUBAL, D. P.; VIDOTTI, M.; HOLZE, R.; GOMEZ-ROMERO, P. *Electrochemical supercapacitive properties of polypyrrole thin films: influence of the electropolymerization methods*. **Journal of Solid State Electrochemistry**, (2016) 20, 901-910. DOI 10.1007/s10008-015-2960-2.

WOLFART, F.; DUBAL, D. P.; VIDOTTI, M.; GOMEZ-ROMERO, P. *Hybrid core-shell nanostructured electrodes made of polypyrrole nanotubes coated with Ni(OH)₂ nanoflakes for high energy-density supercapacitors*. **RSC Advances**, (2016) 6, 15062-15070. DOI 10.1039/C5RA23671A.

DUBAL, D. P.; CHODANKAR, N.; WOLFART, F.; CABAN-HUERTAS, Z.; VIDOTTI, M.; HOLZE, R.; LOKHANDE, C. D.; GOMEZ-ROMERO, P. *Synthetic approach from polypyrrole nanotubes to nitrogen doped pyrolyzed carbon nanotubes for asymmetric supercapacitors*. **Journal of Power Sources**, (2016) 308, 158-165. DOI 10.1016/j.jpowsour.2016.01.074

WOLFART, F.; HRYNIEWICZ, B.; GÓES, M. S.; CORRÊA, C. M.; TORRESI, R.; MINADEO, M. A. O. S.; TORRESI, S. I. C.; OLIVEIRA, R. D.; MARCHESI, L. F.; VIDOTTI, M.; *Conducting polymers revisited: applications in energy, electrochromism and molecular recognition*. **Journal of Solid State Electrochemistry**, (2017) DOI: 10.1007/s10008-017-3556-9.

WOLFART, F.; BRITO, B. R.; MARCHESI, L. F.; VIDOTTI, M.; *Nickel-Copper alloys modified electrodes: an electrochemical study on their interfacial and supercapacitive properties*. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, (2017), DOI: 10.21577/0103-5053.20170021.

WOLFART, F.; HRYNIEWICZ, B.; MARCHESI, L. F.; DUBAL P. D.; GÓMEZ-ROMERO, P.; ORTH E. S.; VIDOTTI, M.; *Direct electrodeposition of imidazole modified poly(pyrrole) copolymers: synthesis, characterization and*

supercapacitive properties. **Electrochimica Acta**, (2017) 243, 260-269. DOI: 10.1016/j.electacta.2017.05.082.

Apresentação de trabalhos em eventos

WOLFART, F.; HRYNIEWICZ, B.; ORTH, E. S. ; VIDOTTI, M. . *Electrosynthesis and characterization of electroactive materials based on pyrrole/imidazole*. 2015. (Apresentação de Trabalho/Conferência HYMA 2015).

WOLFART, F.; HRYNIEWICZ, B.; DUBAL, D. P.; GOMEZ-ROMERO, P.; ORTH, E. S. ; VIDOTTI, M. . *Kinetic studies of pyrrole polymerization in the presence of imidazole*. 2015. (Apresentação de Trabalho/JPHD 2015).

WOLFART, F.; DUBAL, D. P.; VIDOTTI, M.; GOMEZ-ROMERO, P. *Influence of the electrosynthesis method on the supercapacitive properties of polypyrrole*. 2015 (Apresentação de Trabalho/Conferência ECCOS 2015).

HRYNIEWICZ, B.; WOLFART, F.; ORTH, E. S.; VIDOTTI, M. *Influência do imidazol na eletrossíntese de materiais eletroativos derivados de pirrol*. 2015 (Apresentação de Trabalho/Simpósio SIBEE 2015).

WOLFART, F.; DUBAL, D. P.; VIDOTTI, M.; GOMEZ-ROMERO, P. *Energy-density supercapacitors*. 2016 (Apresentação oral / Seminário II S3IE 2016).

BRITO, B. R.; WOLFART, F.; MARCHESI, L. F.; VIDOTTI, M.; *Simple method to prepare CuNi(OH)₂ alloys for supercapacitors electrodes*. (Apresentação de trabalho / Seminário II S3IE 2016).

HRYNIEWICZ, B.; WOLFART, F.; GOMEZ-ROMERO, P.; ORTH, E. S.; VIDOTTI, M.; *Synthesis of materials based on pyrrole and imidazole*. (Apresentação de trabalho / AutoOrg 2016).

Participação em eventos

1) II International Seminar of Industrial Innovation in Electrochemistry - II S3IE 2016. (Apresentação oral e poster).

2) European Conference on Surface Science - ECOSS 31. Influence of the electrosynthesis method on the supercapacitive properties of polypyrrole. 2015.

3) Fourth International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials (HYMA). Electrosynthesis and characterization of electroactive materials based on pyrrole/imidazole. 2015.

- 4) 1st Scientific Meeting of BNC-b Students JPHD2015. Kinetic studies of pyrrole polymerization in the presence of imidazole. 2015.
- 5) São Paulo School of Advanced Science on Electrochemistry, Energy Conversion and Storage (SPASECS). Electrocatalytic effect presented by Ni/Co and Ni/Cu alloys. 2013.

ANEXO V

Direitos autorais das imagens utilizadas na Tese

23/11/2016	23/11/2016	0.00 USD	23/11/2016
RightsLink Printable License		RightsLink Printable License	
ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY LICENSE TERMS AND CONDITIONS			
Nov 23, 2016			
<p>This Agreement between Franciele Wolfart ("You") and Royal Society of Chemistry ("Royal Society of Chemistry") consists of your license details and the terms and conditions provided by Royal Society of Chemistry and Copyright Clearance Center.</p> <p>License Number 3994871180977 License date Nov 23, 2016 Licensed Content Publisher Royal Society of Chemistry Licensed Content Publication Journal of Materials Chemistry Licensed Content Title Porous polypyrrole clusters prepared by electropolymerization for a high performance supercapacitor Licensed Content Author Deepak P. Dubal, Sang Ho Lee, Jong Guk Kim, Won Bae Kim, Chandrakant D. Lokhande Licensed Content Date Jan 4, 2012 Licensed Content Volume Number 22 Licensed Content Issue Number 7 Type of Use Thesis/Dissertation Requestor type academic/educational Portion figures/tables/images Number of figures/tables/images 2 Format print and electronic Distribution quantity 8 Will you be translating? yes Number of languages 1 Order reference number Languages Portuguese Title of the thesis/dissertation ELETRODOS ARMAZENADORES DE ENERGIA BASEADOS EM COMPOSTOS DE POLIPÍRROL, IMIDAZOL E HÍDRÓXIDO DE NÍQUEL Expected completion date Dec 2016 Estimated size 150 Requestor Location Franciele Wolfart Rua Dolovico Pissala, 1068 São José dos Pinhais, Paraná 83050-080 Brazil Attn: Franciele Wolfart Billing Type Invoice Billing Address Franciele Wolfart Rua Dolovico Pissala, 1068 São José dos Pinhais, Brazil 83050-080 Attn: Franciele Wolfart</p>			
<p>https://is100.copyright.com/AppDispatchServlet</p> <p>23/11/2016 RightsLink Printable License</p> <p>http://dx.doi.org/10.1039/b110420a the DOI suffix is 'b110420a'. To find the relevant DOI suffix for the RSC article in question, go to the Journals section of the website and locate the article in the list of papers for the volume and issue of your specific journal. You will find the DOI suffix quoted there.</p> <p>LICENSE CONTINGENT ON PAYMENT While you may exercise the rights licensed immediately upon issuance of the license at the end of the licensing process for the transaction, provided that you have disclosed complete and accurate details of your proposed use, no license is finally effective unless and until full payment is received from you (by CCC) as provided in CCC's Billing and Payment terms and conditions. If full payment is not received on a timely basis, then any license preliminarily granted shall be deemed automatically revoked and shall be void as if never granted. Further, in the event that you breach any of these terms and conditions or any of CCC's Billing and Payment terms and conditions, the license is automatically revoked and shall be void as if never granted. Use of materials as described in a revoked license, as well as any use of the materials beyond the scope of an unrevoked license, may constitute copyright infringement and the RSC reserves the right to take any and all action to protect its copyright in the materials.</p> <p>WARRANTIES The RSC makes no representations or warranties with respect to the licensed material.</p> <p>INDEMNITY You hereby indemnify and agree to hold harmless the RSC and the CCC, and their respective officers, directors, trustees, employees and agents, from and against any and all claims arising out of your use of the licensed material other than as specifically authorized pursuant to this license.</p> <p>NO TRANSFER OF LICENSE This license is personal to you or your publisher and may not be sublicensed, assigned, or transferred by you to any other person without the RSC's written permission.</p> <p>NO AMENDMENT EXCEPT IN WRITING This license may not be amended except in a writing signed by both parties (or, in the case of "Other Conditions, v1.2", by CCC on the RSC's behalf).</p> <p>OBJECTION TO CONTRARY TERMS You hereby acknowledge and agree that these terms and conditions, together with CCC's Billing and Payment terms and conditions (which are incorporated herein), comprise the entire agreement between you and the RSC (and CCC) concerning this licensing transaction, to the exclusion of all other terms and conditions, written or verbal, express or implied (including any terms contained in any purchase order, acknowledgment, check endorsement or other writing prepared by you). In the event of any conflict between your obligations established by these terms and conditions and those established by CCC's Billing and Payment terms and conditions, these terms and conditions shall control.</p> <p>JURISDICTION This license transaction shall be governed by and construed in accordance with the laws of the District of Columbia. You hereby agree to submit to the jurisdiction of the courts located in the District of Columbia for purposes of resolving any disputes that may arise in connection with this licensing transaction.</p> <p>LIMITED LICENSE The following terms and conditions apply to specific license types: Translation This permission is granted for non-exclusive world English rights only unless your license was granted for translation rights. If you licensed translation rights you may only translate this content into the languages you requested. A professional translator must perform all translations and reproduce the content word for word preserving the integrity of the article. Intranet If the licensed material is being posted on an Intranet, the Intranet is to be password-protected and made available only to bona fide students or employees only. All content posted to the Intranet must maintain the copyright information line on the bottom of each image. You must also fully reference the material and include a hypertext link as specified above.</p>			
<p>23/11/2016 RightsLink Printable License</p> <p>Copies of Whole Articles All copies of whole articles must maintain, if available, the copyright information line on the bottom of each page. Other Conditions v1.2 Gratis licenses (referencing \$0 in the Total field) are free. Please retain this printable license for your reference. No payment is required. If you would like to pay for this license now, please remit this license along with your payment made payable to "COPYRIGHT CLEARANCE CENTER" otherwise you will be invoiced within 48 hours of the license date. Payment should be in the form of a check or money order referencing your account number and this invoice number (Invoice Number). Once you receive your invoice for this order, you may pay your invoice by credit card. Please follow instructions provided at that time. Make Payment To: Copyright Clearance Center Dept 001 P.O. Box 843006 Boston, MA 02284-3006 For suggestions or comments regarding this order, contact Rightslink Customer Support: customer-care@copyright.com or +1-855-239-3415 (toll free in the US) or +1-978-646-2777. Questions? customer-care@copyright.com or +1-855-239-3415 (toll free in the US) or +1-978-646-2777.</p>			

ELSEVIER LICENSE TERMS AND CONDITIONS

Nov 23, 2016

This Agreement between Franciele Wolfart ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.

License Number	3994880275521
License date	Nov 23, 2016
Licensed Content Publisher	Elsevier
Licensed Content Publication	Journal of Electroanalytical Chemistry
Licensed Content Title	Electropolymerization of pyrrole: Dendrimers, nano-sized patterns and oscillations in potential in presence of aromatic and aliphatic surfactants
Licensed Content Author	Ishwar Das,Neha Goel,Sanjeev Kumar Gupta,Namita R. Agrawal
Licensed Content Date	1 April 2012
Licensed Content Volume Number	670
Licensed Content Issue Number	n/a
Licensed Content Pages	10
Start Page	1
End Page	10
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation
Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables/illustrations	1
Format	both print and electronic
Are you the author of this Elsevier article?	No
Will you be translating?	Yes
Number of languages	1
Languages	Portuguese
Order reference number	
Original figure numbers	Fig.1
Title of your thesis/dissertation	ELTRODOS ARMAZENADORES DE ENERGIA BASEADOS EM COMPOSTOS DE POLIPIRROL, IMIDAZOL E HIDRÓXIDO DE NÍQUEL
Expected completion date	Dec 2016
Estimated size (number of pages)	150
Elsevier VAT number	GB 494 6272 12
Requestor Location	Franciele Wolfart Rua Dolovico Pissala, 1068 São José dos Pinhais, Paraná 83050-080 Brazil Attn: Franciele Wolfart

https://is100.copyright.com/AppDispatchServlet

13. Objection to Contrary Terms: Publisher hereby objects to any terms contained in any purchase order, acknowledgment, check endorsement or other writing prepared by you, which terms are inconsistent with these terms and conditions or CCC's Billing and Payment terms and conditions. These terms and conditions, together with CCC's Billing and Payment terms and conditions (which are incorporated herein), comprise the entire agreement between you and publisher (and CCC) concerning this licensing transaction. In the event of any conflict between your obligations established by these terms and conditions and those established by CCC's Billing and Payment terms and conditions, these terms and conditions shall control.

14. Revocation: Elsevier or Copyright Clearance Center may deny the permissions described in this License at their sole discretion, for any reason or no reason, with a full refund payable to you. Notice of such denial will be made using the contact information provided by you. Failure to receive such notice will not alter or invalidate the denial. In no event will Elsevier or Copyright Clearance Center be responsible or liable for any costs, expenses or damage incurred by you as a result of a denial of your permission request, other than a refund of the amount(s) paid by you to Elsevier and/or Copyright Clearance Center for denied permissions.

LIMITED LICENSE

The following terms and conditions apply only to specific license types:

15. **Translation:** This permission is granted for non-exclusive world **English** rights only unless your license was granted for translation rights. If you licensed translation rights you may only translate this content into the languages you requested. A professional translator must perform all translations and reproduce the content word for word preserving the integrity of the article.

16. **Posting licensed content on any Website:** The following terms and conditions apply as follows: Licensing material from an Elsevier journal: All content posted to the web site must maintain the copyright information line on the bottom of each image; A hyper-text must be included to the Homepage of the journal from which you are licensing at <http://www.sciencedirect.com/science/journal/xxxx> or the Elsevier homepage for books at <http://www.elsevier.com>; Central Storage: This license does not include permission for a scanned version of the material to be stored in a central repository such as that provided by Heron/XanEdu.

Licensing material from an Elsevier book: A hyper-text link must be included to the Elsevier homepage at <http://www.elsevier.com>. All content posted to the web site must maintain the copyright information line on the bottom of each image.

Posting licensed content on Electronic reserve: In addition to the above the following clauses are applicable: The web site must be password-protected and made available only to bona fide students registered on a relevant course. This permission is granted for 1 year only. You may obtain a new license for future website posting.

17. **For journal authors:** the following clauses are applicable in addition to the above:

Preprints:

A preprint is an author's own write-up of research results and analysis, it has not been peer-reviewed, nor has it had any other value added to it by a publisher (such as formatting, copyright, technical enhancement etc.).

Authors can share their preprints anywhere at any time. Preprints should not be added to or enhanced in any way in order to appear more like, or to substitute for, the final versions of articles however authors can update their preprints on arXiv or RePEc with their Accepted Author Manuscript (see below).

If accepted for publication, we encourage authors to link from the preprint to their formal publication via its DOI. Millions of researchers have access to the formal publications on ScienceDirect, and so links will help users to find, access, cite and use the best available version. Please note that Cell Press, The Lancet and some society-owned have different preprint policies. Information on these policies is available on the journal homepage.

Accepted Author Manuscripts: An accepted author manuscript is the manuscript of an article that has been accepted for publication and which typically includes author-incorporated changes suggested during submission, peer review and editor-author communications.

https://is100.copyright.com/AppDispatchServlet

Total

0.00 USD

Terms and Conditions

INTRODUCTION

1. The publisher for this copyrighted material is Elsevier. By clicking "accept" in connection with completing this licensing transaction, you agree that the following terms and conditions apply to this transaction (along with the Billing and Payment terms and conditions established by Copyright Clearance Center, Inc. ("CCC"), at the time that you opened your Rightslink account and that are available at any time at <http://myaccount.copyright.com>).

GENERAL TERMS

2. Elsevier hereby grants you permission to reproduce the aforementioned material subject to the terms and conditions indicated.

3. Acknowledgement: If any part of the material to be used (for example, figures) has appeared in our publication with credit or acknowledgement to another source, permission must also be sought from that source. If such permission is not obtained then that material may not be included in your publication/copies. Suitable acknowledgement to the source must be made, either as a footnote or in a reference list at the end of your publication, as follows:

"Reprinted from Publication title, Vol /edition number, Author(s), Title of article / title of chapter, Pages No., Copyright (Year), with permission from Elsevier [OR APPLICABLE SOCIETY COPYRIGHT OWNER]." Also Lancet special credit - "Reprinted from The Lancet, Vol. number, Author(s), Title of article, Pages No., Copyright (Year), with permission from Elsevier."

4. Reproduction of this material is confined to the purpose and/or media for which permission is hereby given.

5. Altering/Modifying Material: Not Permitted. However figures and illustrations may be altered/adapted minimally to serve your work. Any other abbreviations, additions, deletions and/or any other alterations shall be made only with prior written authorization of Elsevier Ltd. (Please contact Elsevier at permissions@elsevier.com)

6. If the permission fee for the requested use of our material is waived in this instance, please be advised that your future requests for Elsevier materials may attract a fee.

7. Reservation of Rights: Publisher reserves all rights not specifically granted in the combination of (i) the license details provided by you and accepted in the course of this licensing transaction, (ii) these terms and conditions and (iii) CCC's Billing and Payment terms and conditions.

8. License Contingent Upon Payment: While you may exercise the rights licensed immediately upon issuance of the license at the end of the licensing process for the transaction, provided that you have disclosed complete and accurate details of your proposed use, no license is finally effective unless and until full payment is received from you (either by publisher or by CCC) as provided in CCC's Billing and Payment terms and conditions. If full payment is not received on a timely basis, then any license preliminarily granted shall be deemed automatically revoked and shall be void as if never granted. Further, in the event that you breach any of these terms and conditions or any of CCC's Billing and Payment terms and conditions, the license is automatically revoked and shall be void as if never granted. Use of materials as described in a revoked license, as well as any use of the materials beyond the scope of an unrevoked license, may constitute copyright infringement and publisher reserves the right to take any and all action to protect its copyright in the materials.

9. Warranties: Publisher makes no representations or warranties with respect to the licensed material.

10. Indemnity: You hereby indemnify and agree to hold harmless publisher and CCC, and their respective officers, directors, employees and agents, from and against any and all claims arising out of your use of the licensed material other than as specifically authorized pursuant to this license.

11. No Transfer of License: This license is personal to you and may not be sublicensed, assigned, or transferred by you to any other person without publisher's written permission.

12. No Amendment Except in Writing: This license may not be amended except in a writing signed by both parties (or, in the case of publisher, by CCC on publisher's behalf).

https://is100.copyright.com/AppDispatchServlet

Authors can share their accepted author manuscript:

- immediately
 - o via their non-commercial person homepage or blog
 - o by updating a preprint in arXiv or RePEc with the accepted manuscript
 - o via their research institute or institutional repository for internal institutional uses or as part of an invitation-only research collaboration work-group
 - o directly by providing copies to their students or to research collaborators for their personal use
 - o for private scholarly sharing as part of an invitation-only work group on commercial sites with which Elsevier has an agreement
- after the embargo period
 - o via non-commercial hosting platforms such as their institutional repository
 - o via commercial sites with which Elsevier has an agreement

In all cases accepted manuscripts should:

- link to the formal publication via its DOI
- bear a CC-BY-NC-ND license - this is easy to do
- if aggregated with other manuscripts, for example in a repository or other site, be shared in alignment with our hosting policy not be added to or enhanced in any way to appear more like, or to substitute for, the published journal article.

Published journal article (JPA): A published journal article (PJA) is the definitive final record of published research that appears or will appear in the journal and embodies all value-adding publishing activities including peer review co-ordination, copy-editing, formatting, (if relevant) pagination and online enrichment.

Policies for sharing publishing journal articles differ for subscription and gold open access articles:

Subscription Articles: If you are an author, please share a link to your article rather than the full-text. Millions of researchers have access to the formal publications on ScienceDirect, and so links will help your users to find, access, cite, and use the best available version. Theses and dissertations which contain embedded PJAs as part of the formal submission can be posted publicly by the awarding institution with DOI links back to the formal publications on ScienceDirect.

If you are affiliated with a library that subscribes to ScienceDirect you have additional private sharing rights for others' research accessed under that agreement. This includes use for classroom teaching and internal training at the institution (including use in course packs and courseware programs), and inclusion of the article for grant funding purposes.

Gold Open Access Articles: May be shared according to the author-selected end-user license and should contain a [CrossMark logo](#), the end user license, and a DOI link to the formal publication on ScienceDirect.

Please refer to Elsevier's [posting policy](#) for further information.

18. **For book authors** the following clauses are applicable in addition to the above:

Authors are permitted to place a brief summary of their work online only. You are not allowed to download and post the published electronic version of your chapter, nor may you scan the printed edition to create an electronic version. **Posting to a repository:** Authors are permitted to post a summary of their chapter only in their institution's repository.

19. **Thesis/Dissertation:** If your license is for use in a thesis/dissertation your thesis may be submitted to your institution in either print or electronic form. Should your thesis be published commercially, please reapply for permission. These requirements include permission for the Library and Archives of Canada to supply single copies, on demand, of the complete thesis and include permission for Proquest/UMI to supply single copies, on demand, of the complete thesis. Should your thesis be published commercially, please reapply for permission. Theses and dissertations which contain embedded PJAs as part of the formal submission can be posted publicly by the awarding institution with DOI links back to the formal publications on ScienceDirect.

https://is100.copyright.com/AppDispatchServlet

Elsevier Open Access Terms and Conditions

You can publish open access with Elsevier in hundreds of open access journals or in nearly 2000 established subscription journals that support open access publishing. Permitted third party re-use of these open access articles is defined by the author's choice of Creative Commons user license. See our [open access license policy](#) for more information.

Terms & Conditions applicable to all Open Access articles published with Elsevier:

Any reuse of the article must not represent the author as endorsing the adaptation of the article nor should the article be modified in such a way as to damage the author's honour or reputation. If any changes have been made, such changes must be clearly indicated.

The author(s) must be appropriately credited and we ask that you include the end user license and a DOI link to the formal publication on ScienceDirect.

If any part of the material to be used (for example, figures) has appeared in our publication with credit or acknowledgement to another source it is the responsibility of the user to ensure their reuse complies with the terms and conditions determined by the rights holder.

Additional Terms & Conditions applicable to each Creative Commons user license:

CC BY: The CC-BY license allows users to copy, to create extracts, abstracts and new works from the Article, to alter and revise the Article and to make commercial use of the Article (including reuse and/or resale of the Article by commercial entities), provided the user gives appropriate credit (with a link to the formal publication through the relevant DOI), provides a link to the license, indicates if changes were made and the licensor is not represented as endorsing the use made of the work. The full details of the license are available at <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>.

CC BY NC SA: The CC BY-NC-SA license allows users to copy, to create extracts, abstracts and new works from the Article, to alter and revise the Article, provided this is not done for commercial purposes, and that the user gives appropriate credit (with a link to the formal publication through the relevant DOI), provides a link to the license, indicates if changes were made and the licensor is not represented as endorsing the use made of the work. Further, any new works must be made available on the same conditions. The full details of the license are available at <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0>.

CC BY NC ND: The CC BY-NC-ND license allows users to copy and distribute the Article, provided this is not done for commercial purposes and further does not permit distribution of the Article if it is changed or edited in any way, and provided the user gives appropriate credit (with a link to the formal publication through the relevant DOI), provides a link to the license, and that the licensor is not represented as endorsing the use made of the work. The full details of the license are available at <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0>. Any commercial reuse of Open Access articles published with a CC BY NC SA or CC BY NC ND license requires permission from Elsevier and will be subject to a fee. Commercial reuse includes:

- Associating advertising with the full text of the Article
- Charging fees for document delivery or access
- Article aggregation
- Systematic distribution via e-mail lists or share buttons

Posting or linking by commercial companies for use by customers of those companies.

20. Other Conditions:

v1.8

Questions? customercare@copyright.com or +1-855-239-3415 (toll free in the US) or +1-978-646-2777.

**JOHN WILEY AND SONS LICENSE
TERMS AND CONDITIONS**

Nov 23, 2016

This Agreement between Franciele Wolfart ("You") and John Wiley and Sons ("John Wiley and Sons") consists of your license details and the terms and conditions provided by John Wiley and Sons and Copyright Clearance Center.

License Number	3994891227836
License date	Nov 23, 2016
Licensed Content Publisher	John Wiley and Sons
Licensed Content Publication	Macromolecular Rapid Communications
Licensed Content Title	Facile Fabrication of Functional Polypyrrole Nanotubes via a Reactive Self-Degraded Template
Licensed Content Author	Xiaoming Yang,Zhengxi Zhu,Tingyang Dai,Yun Lu
Licensed Content Date	Oct 21, 2005
Licensed Content Pages	5
Type of use	Dissertation/Thesis
Requestor type	University/Academic
Format	Print and electronic
Portion	Figure/table
Number of figures/tables	1
Original Wiley figure/table number(s)	Figure 3
Will you be translating?	Yes, without English rights
Number of languages	1
Languages	Portuguese
Title of your thesis / dissertation	ELETRODOS ARMAZENADORES DE ENERGIA BASEADOS EM COMPOSITOS DE POLIPIRROL, IMIDAZOL E HIDROXIDO DE NIQUEL
Expected completion date	Dec 2016
Expected size (number of pages)	150
Requestor Location	Franciele Wolfart Rua Dolovico Pissala, 1068 São José dos Pinhais, Paraná 83050-080 Brazil Attn: Franciele Wolfart
Publisher Tax ID	EU826007151
Billing Type	Invoice
Billing Address	Franciele Wolfart Rua Dolovico Pissala, 1068 São José dos Pinhais, Brazil 83050-080 Attn: Franciele Wolfart
Total	0.00 USD
Terms and Conditions	

Title: Effect of Electrolyte Concentration and Nature on the Morphology and the Electrical Properties of Electropolymerized Polypyrrole Nanotubes

Author: Sophie Demoustier-Champagne, Pierre-Yves Stavaux

Publication: Chemistry of Materials

Publisher: American Chemical Society

Date: Mar 1, 1999

Copyright © 1999, American Chemical Society

Logged in as:
Franciele Wolfart

LOGOUT

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms & Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any other uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested, permission must be obtained from that source.

TERMS AND CONDITIONS

This copyrighted material is owned by or exclusively licensed to John Wiley & Sons, Inc. or one of its group companies (each a "Wiley Company") or handled on behalf of a society with which a Wiley Company has exclusive publishing rights in relation to a particular work (collectively "WILEY"). By clicking "accept" in connection with completing this licensing transaction, you agree that the following terms and conditions apply to this transaction (along with the billing and payment terms and conditions established by the Copyright Clearance Center Inc., ("CCC's Billing and Payment terms and conditions"), at the time that you opened your RightsLink account (these are available at any time at <http://myaccount.copyright.com>).

Terms and Conditions

- The materials you have requested permission to reproduce or reuse (the "Wiley Materials") are protected by copyright.
- You are hereby granted a personal, non-exclusive, non-sub licensable (on a stand-alone basis), non-transferable, worldwide, limited license to reproduce the Wiley Materials for the purpose specified in the licensing process. This license, and **any CONTENT (PDF or image file) purchased as part of your order**, is for a one-time use only and limited to any maximum distribution number specified in the license. The first instance of republication or reuse granted by this license must be completed within two years of the date of the grant of this license (although copies prepared before the end date may be distributed thereafter). The Wiley Materials shall not be used in any other manner or for any other purpose, beyond what is granted in the license. Permission is granted subject to an appropriate acknowledgement given to the author, title of the material/book/journal and the publisher. You shall also duplicate the copyright notice that appears in the Wiley publication in your use of the Wiley Material. Permission is also granted on the understanding that nowhere in the text is a previously published source acknowledged for all or part of this Wiley Material. Any third party content is expressly excluded from this permission.
- With respect to the Wiley Materials, all rights are reserved. Except as expressly granted by the terms of the license, no part of the Wiley Materials may be copied, modified, adapted (except for minor reformatting required by the new Publication), translated, reproduced, transferred or distributed, in any form or by any means, and no derivative works may be made based on the Wiley Materials without the prior permission of the respective copyright owner. **For STM Signatory Publishers clearing permission under the terms of the STM Permissions Guidelines only, the terms of the license are extended to include subsequent editions and for editions in other languages, provided such editions are for the work as a whole in situ and does not involve the separate exploitation of the permitted figures or extracts.** You may not alter, remove or suppress in any manner any copyright, trademark or other notices displayed by the Wiley Materials. You may not license, rent, sell, loan, lease, pledge, offer as security, transfer or assign the Wiley Materials on a stand-alone basis, or any of the rights granted to you hereunder to any other person.
- The Wiley Materials and all of the intellectual property rights therein shall at all times remain the exclusive property of John Wiley & Sons Inc, the Wiley Companies, or their respective licensors, and your interest therein is only that of having possession of and the right to reproduce the Wiley Materials pursuant to Section 2 herein during the continuance of this Agreement. You agree that you own no right, title or interest in or to the Wiley Materials or any of the intellectual property rights therein. You shall have no rights hereunder other than the license as provided for above in Section 2. No right, license or interest to any trademark, trade name, service mark or other branding ("Marks") of WILEY or its licensors is granted hereunder, and you agree that you shall not assert any such right, license or interest with respect thereto

23/11/2016

RightsLink Printable License

- NEITHER WILEY NOR ITS LICENSORS MAKES ANY WARRANTY OR REPRESENTATION OF ANY KIND TO YOU OR ANY THIRD PARTY, EXPRESS, IMPLIED OR STATUTORY, WITH RESPECT TO THE MATERIALS OR THE ACCURACY OF ANY INFORMATION CONTAINED IN THE MATERIALS, INCLUDING, WITHOUT LIMITATION, ANY IMPLIED WARRANTY OF MERCHANTABILITY, ACCURACY, SATISFACTORY QUALITY, FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE, USABILITY, INTEGRATION OR NON-INFRINGEMENT AND ALL SUCH WARRANTIES ARE HEREBY EXCLUDED BY WILEY AND ITS LICENSORS AND WAIVED BY YOU.
- WILEY shall have the right to terminate this Agreement immediately upon breach of this Agreement by you.
- You shall indemnify, defend and hold harmless WILEY, its Licensors and their respective directors, officers, agents and employees, from and against any actual or threatened claims, demands, causes of action or proceedings arising from any breach of this Agreement by you.
- IN NO EVENT SHALL WILEY OR ITS LICENSORS BE LIABLE TO YOU OR ANY OTHER PARTY OR ANY OTHER PERSON OR ENTITY FOR ANY SPECIAL, CONSEQUENTIAL, INCIDENTAL, INDIRECT, EXEMPLARY OR PUNITIVE DAMAGES, HOWEVER CAUSED, ARISING OUT OF OR IN CONNECTION WITH THE DOWNLOADING, PROVISIONING, VIEWING OR USE OF THE MATERIALS REGARDLESS OF THE FORM OF ACTION, WHETHER FOR BREACH OF CONTRACT, BREACH OF WARRANTY, TORT, NEGLIGENCE, INFRINGEMENT OR OTHERWISE (INCLUDING, WITHOUT LIMITATION, DAMAGES BASED ON LOSS OF PROFITS, DATA, FILES, USE, BUSINESS OPPORTUNITY OR CLAIMS OF THIRD PARTIES), AND WHETHER OR NOT THE PARTY HAS BEEN ADVISED OF THE POSSIBILITY OF SUCH DAMAGES. THIS LIMITATION SHALL APPLY NOTWITHSTANDING ANY FAILURE OF ESSENTIAL PURPOSE OF ANY LIMITED REMEDY PROVIDED HEREIN.
- Should any provision of this Agreement be held by a court of competent jurisdiction to be illegal, invalid, or unenforceable, that provision shall be deemed amended to achieve as nearly as possible the same economic effect as the original provision, and the legality, validity and enforceability of the remaining provisions of this Agreement shall not be affected or impaired thereby.
- The failure of either party to enforce any term or condition of this Agreement shall not constitute a waiver of either party's right to enforce each and every term and condition of this Agreement. No breach under this agreement shall be deemed waived or excused by either party unless such waiver or consent is in writing signed by the party granting such waiver or consent. The waiver by or consent of a party to a breach of any provision of this Agreement shall not operate or be construed as a waiver of or consent to any other or subsequent breach by such other party.
- This Agreement may not be assigned (including by operation of law or otherwise) by you without WILEY's prior written consent.
- Any fee required for this permission shall be non-refundable after thirty (30) days from receipt by the CCC.
- These terms and conditions together with CCC's Billing and Payment terms and conditions (which are incorporated herein) form the entire agreement between you and WILEY concerning this licensing transaction and (in the absence of fraud) supersedes all prior agreements and representations of the parties, oral or written. This Agreement

https://s100.copyright.com/AppDispatchServlet

23/11/2016

RightsLink Printable License

may not be amended except in writing signed by both parties. This Agreement shall be binding upon and inure to the benefit of the parties' successors, legal representatives, and authorized assigns.

- In the event of any conflict between your obligations established by these terms and conditions and those established by CCC's Billing and Payment terms and conditions, these terms and conditions shall prevail.
- WILEY expressly reserves all rights not specifically granted in the combination of (i) the license details provided by you and accepted in the course of this licensing transaction, (ii) these terms and conditions and (iii) CCC's Billing and Payment terms and conditions.
- This Agreement will be void if the Type of Use, Format, Circulation, or Requestor Type was misrepresented during the licensing process.
- This Agreement shall be governed by and construed in accordance with the laws of the State of New York, USA, without regards to such state's conflict of law rules. Any legal action, suit or proceeding arising out of or relating to these Terms and Conditions or the breach thereof shall be instituted in a court of competent jurisdiction in New York County in the State of New York in the United States of America and each party hereby consents and submits to the personal jurisdiction of such court, waives any objection to venue in such court and consents to service of process by registered or certified mail, return receipt requested, at the last known address of such party.

WILEY OPEN ACCESS TERMS AND CONDITIONS

Wiley Publishes Open Access Articles in fully Open Access Journals and in Subscription Journals offering Online Open. Although most of the fully Open Access journals publish open access articles under the terms of the Creative Commons Attribution (CC BY) License only, the subscription journals and a few of the Open Access Journals offer a choice of Creative Commons Licenses. The license type is clearly identified on the article.

The Creative Commons Attribution License

The [Creative Commons Attribution License \(CC-BY\)](#) allows users to copy, distribute and transmit an article, adapt the article and make commercial use of the article. The CC-BY license permits commercial and non-

Creative Commons Attribution Non-Commercial License

The [Creative Commons Attribution Non-Commercial \(CC-BY-NC\)](#) license permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited and is not used for commercial purposes. (see below)

Creative Commons Attribution-Non-Commercial-NoDerivs License

The [Creative Commons Attribution Non-Commercial-NoDerivs License \(CC-BY-NC-ND\)](#) permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited, is not used for commercial purposes and no modifications or adaptations are made. (see below)

Use by commercial "for-profit" organizations

Use of Wiley Open Access articles for commercial, promotional, or marketing purposes requires further explicit permission from Wiley and will be subject to a fee.

Further details can be found on Wiley Online Library
<http://olabout.wiley.com/WileyCDA/Section/id-410895.html>

Other Terms and Conditions:

v1.10 Last updated September 2015

https://s100.copyright.com/AppDispatchServlet

23/11/2016

RightsLink® by Copyright Clearance Center



RightsLink®

[Home](#) [Account Info](#) [Help](#)



ACS Publications Title:
Most Trusted. Most Cited. Most Read.

Core-Double-Shell, Carbon Nanotube@Polypyrrole/MnO₂ Sponge as Freestanding, Compressible Supercapacitor Electrode

Author: Peixu Li, Yanbing Yang, Enzheng Shi, et al

Publication: Applied Materials

Publisher: American Chemical Society

Date: Apr 1, 2014

Copyright © 2014, American Chemical Society

Logged in as:
Franciele Wolfart

[Logout](#)

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms & Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any other uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested, permission must be obtained from that source.

[BACK](#)

[CLOSE WINDOW](#)

Copyright © 2016 Copyright Clearance Center, Inc. All Rights Reserved. [Privacy statement](#) [Terms and Conditions](#).
Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customerscare@copyright.com

https://s100.copyright.com/AppDispatchServlet?formTop

ELSEVIER LICENSE TERMS AND CONDITIONS

Nov 24, 2016

This Agreement between Franciele Wolfart ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.

License Number	3995451064047
License date	Nov 24, 2016
Licensed Content Publisher	Elsevier
Licensed Content Publication	Reactive and Functional Polymers
Licensed Content Title	New sulfonated pyrrole and pyrrole 3-carboxylic acid copolymer membranes via track-etched templates
Licensed Content Author	M.-C. Clochard, C. Baudin, N. Betz, A. Le Moë, C. Bittencourt, L. Houssiau, J.-J. Pireaux, Daniel Caldameison
Licensed Content Date	November 2006
Licensed Content Volume Number	66
Licensed Content Issue Number	11
Licensed Content Pages	10
Start Page	1296
End Page	1305
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation
Intended publisher of new work	other
Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables/illustrations	2
Format	both print and electronic
Are you the author of this Elsevier article?	No
Will you be translating?	Yes
Number of languages	1
Languages	Portuguese
Order reference number	
Original figure numbers	Figure 4 and Scheme 1.
Title of your thesis/dissertation	ELTRODOS ARMAZENADORES DE ENERGIA BASEADOS EM COMPOSTOS DE POLIPIRROL, IMIDAZOL E HIDRÓXIDO DE NÍQUEL
Expected completion date	Dec 2016
Estimated size (number of pages)	150
Elsevier VAT number	GB 494 6272 12
Requestor Location	Franciele Wolfart Rua Dolovico Pissala, 1068

São José dos Pinhais, Paraná 83050-080

<https://is100.copyright.com/AppDispatchServlet>
24/11/2016

RightsLink Printable License

- No Amendment Except in Writing: This license may not be amended except in a writing signed by both parties (or, in the case of publisher, by CCC on publisher's behalf).
- Objection to Contrary Terms: Publisher hereby objects to any terms contained in any purchase order, acknowledgment, check endorsement or other writing prepared by you, which terms are inconsistent with these terms and conditions or CCC's Billing and Payment terms and conditions. These terms and conditions, together with CCC's Billing and Payment terms and conditions (which are incorporated herein), comprise the entire agreement between you and publisher (and CCC) concerning this licensing transaction. In the event of any conflict between your obligations established by these terms and conditions and those established by CCC's Billing and Payment terms and conditions, these terms and conditions shall control.
- Revocation: Elsevier or Copyright Clearance Center may deny the permissions described in this License at their sole discretion, for any reason or no reason, with a full refund payable to you. Notice of such denial will be made using the contact information provided by you. Failure to receive such notice will not alter or invalidate the denial. In no event will Elsevier or Copyright Clearance Center be responsible or liable for any costs, expenses or damage incurred by you as a result of a denial of your permission request, other than a refund of the amount(s) paid by you to Elsevier and/or Copyright Clearance Center for denied permissions.

LIMITED LICENSE

The following terms and conditions apply only to specific license types:

15. **Translation:** This permission is granted for non-exclusive world **English** rights only unless your license was granted for translation rights. If you licensed translation rights you may only translate this content into the languages you requested. A professional translator must perform all translations and reproduce the content word for word preserving the integrity of the article.

16. **Posting licensed content on any Website:** The following terms and conditions apply as follows: Licensing material from an Elsevier journal: All content posted to the web site must maintain the copyright information line on the bottom of each image; A hyper-text must be included to the Homepage of the journal from which you are licensing at <http://www.sciencedirect.com/science/journal/xxxxx> or the Elsevier homepage for books at <http://www.elsevier.com>; Central Storage: This license does not include permission for a scanned version of the material to be stored in a central repository such as that provided by Heron/XanEdu. Licensing material from an Elsevier book: A hyper-text link must be included to the Elsevier homepage at <http://www.elsevier.com>. All content posted to the web site must maintain the copyright information line on the bottom of each image.

Posting licensed content on Electronic reserve: In addition to the above the following clauses are applicable: The web site must be password-protected and made available only to bona fide students registered on a relevant course. This permission is granted for 1 year only. You may obtain a new license for future website posting.

17. **For journal authors:** the following clauses are applicable in addition to the above:

Preprints:

A preprint is an author's own write-up of research results and analysis, it has not been peer-reviewed, nor has it had any other value added to it by a publisher (such as formatting, copyright, technical enhancement etc.).

Authors can share their preprints anywhere at any time. Preprints should not be added to or enhanced in any way in order to appear more like, or to substitute for, the final versions of articles however authors can update their preprints on arXiv or RePEc with their Accepted Author Manuscript (see below).

If accepted for publication, we encourage authors to link from the preprint to their formal publication via its DOI. Millions of researchers have access to the formal publications on ScienceDirect, and so links will help users to find, access, cite and use the best available version. Please note that Cell Press, The Lancet and some society-owned have different preprint policies. Information on these policies is available on the journal homepage.

Accepted Author Manuscripts: An accepted author manuscript is the manuscript of an article that has been accepted for publication and which typically includes author-

<https://is100.copyright.com/AppDispatchServlet>

Brazil
Attn: Franciele Wolfart
Total
0.00 USD
Terms and Conditions

INTRODUCTION

1. The publisher for this copyrighted material is Elsevier. By clicking "accept" in connection with completing this licensing transaction, you agree that the following terms and conditions apply to this transaction (along with the Billing and Payment terms and conditions established by Copyright Clearance Center, Inc. ("CCC"), at the time that you opened your Rightslink account and that are available at any time at <http://myaccount.copyright.com>).

GENERAL TERMS

- Elsevier hereby grants you permission to reproduce the aforementioned material subject to the terms and conditions indicated.
- Acknowledgement: If any part of the material to be used (for example, figures) has appeared in our publication with credit or acknowledgement to another source, permission must also be sought from that source. If such permission is not obtained then that material may not be included in your publication/copies. Suitable acknowledgement to the source must be made, either as a footnote or in a reference list at the end of your publication, as follows:
"Reprinted from Publication title, Vol /edition number, Author(s), Title of article / title of chapter, Pages No., Copyright (Year), with permission from Elsevier [OR APPLICABLE SOCIETY COPYRIGHT OWNER]." Also Lancet special credit - "Reprinted from The Lancet, Vol. number, Author(s), Title of article, Pages No., Copyright (Year), with permission from Elsevier."
- Reproduction of this material is confined to the purpose and/or media for which permission is hereby given.
- Altering/Modifying Material: Not Permitted. However figures and illustrations may be altered/adapted minimally to serve your work. Any other abbreviations, additions, deletions and/or any other alterations shall be made only with prior written authorization of Elsevier Ltd. (Please contact Elsevier at permissions@elsevier.com)
- If the permission fee for the requested use of our material is waived in this instance, please be advised that your future requests for Elsevier materials may attract a fee.
- Reservation of Rights: Publisher reserves all rights not specifically granted in the combination of (i) the license details provided by you and accepted in the course of this licensing transaction, (ii) these terms and conditions and (iii) CCC's Billing and Payment terms and conditions.
- License Contingent Upon Payment: While you may exercise the rights licensed immediately upon issuance of the license at the end of the licensing process for the transaction, provided that you have disclosed complete and accurate details of your proposed use, no license is finally effective unless and until full payment is received from you (either by publisher or by CCC) as provided in CCC's Billing and Payment terms and conditions. If full payment is not received on a timely basis, then any license preliminarily granted shall be deemed automatically revoked and shall be void as if never granted. Further, in the event that you breach any of these terms and conditions or any of CCC's Billing and Payment terms and conditions, the license is automatically revoked and shall be void as if never granted. Use of materials as described in a revoked license, as well as any use of the materials beyond the scope of an unrevoked license, may constitute copyright infringement and publisher reserves the right to take any and all action to protect its copyright in the materials.
- Warranties: Publisher makes no representations or warranties with respect to the licensed material.
- Indemnity: You hereby indemnify and agree to hold harmless publisher and CCC, and their respective officers, directors, employees and agents, from and against any and all claims arising out of your use of the licensed material other than as specifically authorized pursuant to this license.
- No Transfer of License: This license is personal to you and may not be sublicensed, assigned, or transferred by you to any other person without publisher's written permission.

<https://is100.copyright.com/AppDispatchServlet>

2/6

incorporated changes suggested during submission, peer review and editor-author communications.

Authors can share their accepted author manuscript:

- immediately
 - via their non-commercial person homepage or blog
 - by updating a preprint in arXiv or RePEc with the accepted manuscript
 - via their research institute or institutional repository for internal institutional uses or as part of an invitation-only research collaboration work-group
 - directly by providing copies to their students or to research collaborators for their personal use
 - for private scholarly sharing as part of an invitation-only work group on commercial sites with which Elsevier has an agreement
- after the embargo period
 - via non-commercial hosting platforms such as their institutional repository
 - via commercial sites with which Elsevier has an agreement

In all cases accepted manuscripts should:

- link to the formal publication via its DOI
- bear a CC-BY-NC-ND license - this is easy to do
- if aggregated with other manuscripts, for example in a repository or other site, be shared in alignment with our hosting policy not be added to or enhanced in any way to appear more like, or to substitute for, the published journal article.

Published journal article (JPA): A published journal article (JPA) is the definitive final record of published research that appears or will appear in the journal and embodies all value-adding publishing activities including peer review co-ordination, copy-editing, formatting, (if relevant) pagination and online enrichment.

Policies for sharing publishing journal articles differ for subscription and gold open access articles:

Subscription Articles: If you are an author, please share a link to your article rather than the full-text. Millions of researchers have access to the formal publications on ScienceDirect, and so links will help your users to find, access, cite, and use the best available version. Theses and dissertations which contain embedded PJAs as part of the formal submission can be posted publicly by the awarding institution with DOI links back to the formal publications on ScienceDirect.

If you are affiliated with a library that subscribes to ScienceDirect you have additional private sharing rights for others' research accessed under that agreement. This includes use for classroom teaching and internal training at the institution (including use in course packs and courseware programs), and inclusion of the article for grant funding purposes.

Gold Open Access Articles: May be shared according to the author-selected end-user license and should contain a [CrossMark logo](#), the end user license, and a DOI link to the formal publication on ScienceDirect.

Please refer to Elsevier's [posting policy](#) for further information.

18. **For book authors** the following clauses are applicable in addition to the above:

Authors are permitted to place a brief summary of their work online only. You are not allowed to download and post the published electronic version of your chapter, nor may you scan the printed edition to create an electronic version. **Posting to a repository:** Authors are permitted to post a summary of their chapter only in their institution's repository.

19. **Thesis/Dissertation:** If your license is for use in a thesis/dissertation your thesis may be submitted to your institution in either print or electronic form. Should your thesis be published commercially, please reapply for permission. These requirements include permission for the Library and Archives of Canada to supply single copies, on demand, of the complete thesis and include permission for Proquest/UMI to supply single copies, on demand, of the complete thesis. Should your thesis be published commercially, please reapply for permission. Theses and dissertations which contain embedded PJAs as part of

<https://is100.copyright.com/AppDispatchServlet>

4/6

the formal submission can be posted publicly by the awarding institution with DOI links back to the formal publications on ScienceDirect.

Elsevier Open Access Terms and Conditions

You can publish open access with Elsevier in hundreds of open access journals or in nearly 2000 established subscription journals that support open access publishing. Permitted third party re-use of these open access articles is defined by the author's choice of Creative Commons user license. See our [open access license policy](#) for more information.

Terms & Conditions applicable to all Open Access articles published with Elsevier:

Any reuse of the article must not represent the author as endorsing the adaptation of the article nor should the article be modified in such a way as to damage the author's honour or reputation. If any changes have been made, such changes must be clearly indicated. The author(s) must be appropriately credited and we ask that you include the end user license and a DOI link to the formal publication on ScienceDirect.

If any part of the material to be used (for example, figures) has appeared in our publication with credit or acknowledgement to another source it is the responsibility of the user to ensure their reuse complies with the terms and conditions determined by the rights holder.

Additional Terms & Conditions applicable to each Creative Commons user license:

CC BY: The CC-BY license allows users to copy, to create extracts, abstracts and new works from the Article, to alter and revise the Article and to make commercial use of the Article (including reuse and/or resale of the Article by commercial entities), provided the user gives appropriate credit (with a link to the formal publication through the relevant DOI), provides a link to the license, indicates if changes were made and the licensor is not represented as endorsing the use made of the work. The full details of the license are available at <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>.

CC BY-NC-SA: The CC BY-NC-SA license allows users to copy, to create extracts, abstracts and new works from the Article, to alter and revise the Article, provided this is not done for commercial purposes, and that the user gives appropriate credit (with a link to the formal publication through the relevant DOI), provides a link to the license, indicates if changes were made and the licensor is not represented as endorsing the use made of the work. Further, any new works must be made available on the same conditions. The full details of the license are available at <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0>.

CC BY-NC-ND: The CC BY-NC-ND license allows users to copy and distribute the Article, provided this is not done for commercial purposes and further does not permit distribution of the Article if it is changed or edited in any way, and provided the user gives appropriate credit (with a link to the formal publication through the relevant DOI), provides a link to the license, and that the licensor is not represented as endorsing the use made of the work. The full details of the license are available at <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0>.

Any commercial reuse of Open Access articles published with a CC BY-NC-SA or CC BY-NC-ND license requires permission from Elsevier and will be subject to a fee.

Commercial reuse includes:

- Associating advertising with the full text of the Article
- Charging fees for document delivery or access
- Article aggregation
- Systematic distribution via e-mail lists or share buttons

Posting or linking by commercial companies for use by customers of those companies.

20. Other Conditions:

v1.8

Questions? customer@copyright.com or +1-855-239-3415 (toll free in the US) or +1-978-646-2777.

Brazil
Attn: Franciele Wolfart
Total 0.00 USD
Terms and Conditions

INTRODUCTION

1. The publisher for this copyrighted material is Elsevier. By clicking "accept" in connection with completing this licensing transaction, you agree that the following terms and conditions apply to this transaction (along with the Billing and Payment terms and conditions established by Copyright Clearance Center, Inc. ("CCC"), at the time that you opened your Rightslink account and that are available at any time at <http://myaccount.copyright.com>).

GENERAL TERMS

2. Elsevier hereby grants you permission to reproduce the aforementioned material subject to the terms and conditions indicated.

3. Acknowledgement: If any part of the material to be used (for example, figures) has appeared in our publication with credit or acknowledgement to another source, permission must also be sought from that source. If such permission is not obtained then that material may not be included in your publication/copies. Suitable acknowledgement to the source must be made, either as a footnote or in a reference list at the end of your publication, as follows:

"Reprinted from Publication title, Vol /edition number, Author(s), Title of article / title of chapter, Pages No., Copyright (Year), with permission from Elsevier [OR APPLICABLE SOCIETY COPYRIGHT OWNER]." Also Lancet special credit - "Reprinted from The Lancet, Vol. number, Author(s), Title of article, Pages No., Copyright (Year), with permission from Elsevier."

4. Reproduction of this material is confined to the purpose and/or media for which permission is hereby given.

5. Altering/Modifying Material: Not Permitted. However figures and illustrations may be altered/adapted minimally to serve your work. Any other abbreviations, additions, deletions and/or any other alterations shall be made only with prior written authorization of Elsevier Ltd. (Please contact Elsevier at permissions@elsevier.com)

6. If the permission fee for the requested use of our material is waived in this instance, please be advised that your future requests for Elsevier materials may attract a fee.

7. Reservation of Rights: Publisher reserves all rights not specifically granted in the combination of (i) the license details provided by you and accepted in the course of this licensing transaction, (ii) these terms and conditions and (iii) CCC's Billing and Payment terms and conditions.

8. License Contingent Upon Payment: While you may exercise the rights licensed immediately upon issuance of the license at the end of the licensing process for the transaction, provided that you have disclosed complete and accurate details of your proposed use, no license is finally effective unless and until full payment is received from you (either by publisher or by CCC) as provided in CCC's Billing and Payment terms and conditions. If full payment is not received on a timely basis, then any license preliminarily granted shall be deemed automatically revoked and shall be void as if never granted. Further, in the event that you breach any of these terms and conditions or any of CCC's Billing and Payment terms and conditions, the license is automatically revoked and shall be void as if never granted. Use of materials as described in a revoked license, as well as any use of the materials beyond the scope of an unrevoked license, may constitute copyright infringement and publisher reserves the right to take any and all action to protect its copyright in the materials.

9. Warranties: Publisher makes no representations or warranties with respect to the licensed material.

10. Indemnity: You hereby indemnify and agree to hold harmless publisher and CCC, and their respective officers, directors, employees and agents, from and against any and all claims arising out of your use of the licensed material other than as specifically authorized pursuant to this license.

11. No Transfer of License: This license is personal to you and may not be sublicensed, assigned, or transferred by you to any other person without publisher's written permission.

ELSEVIER LICENSE TERMS AND CONDITIONS

Nov 24, 2016

This Agreement between Franciele Wolfart ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.

License Number	3995451464437
License date	Nov 24, 2016
Licensed Content Publisher	Elsevier
Licensed Content Publication	Journal of Alloys and Compounds
Licensed Content Title	Facile preparation of 3D porous Ni(OH) ₂ /AC-Ni as high performance binder free electrode for supercapacitors
Licensed Content Author	Pin Tan,Ting Xiao,Xinyu Tan,Peng Xiang,Lihua Jiang,Dong Wu
Licensed Content Date	25 January 2016
Licensed Content Volume Number	656
Licensed Content Issue Number	n/a
Licensed Content Pages	6
Start Page	714
End Page	719
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation
Intended publisher of new work	other
Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables/illustrations	1
Format	both print and electronic
Are you the author of this Elsevier article?	No
Will you be translating?	Yes
Number of languages	1
Languages	Portuguese
Order reference number	
Original figure numbers	Figure 2
Title of your thesis/dissertation	ELETRODOS ARMAZENADORES DE ENERGIA BASEADOS EM COMPOSTOS DE POLIPIRROL, IMIDAZOL E HIDRÓXIDO DE NÍQUEL
Expected completion date	Dec 2016
Estimated size (number of pages)	150
Elsevier VAT number	GB 494 6272 12
Requestor Location	Franciele Wolfart Rua Dolovico Pissala, 1068 São José dos Pinhais, Paraná 83050-080

12. No Amendment Except in Writing: This license may not be amended except in a writing signed by both parties (or, in the case of publisher, by CCC on publisher's behalf).
13. Objection to Contrary Terms: Publisher hereby objects to any terms contained in any purchase order, acknowledgment, check endorsement or other writing prepared by you, which terms are inconsistent with these terms and conditions or CCC's Billing and Payment terms and conditions. These terms and conditions, together with CCC's Billing and Payment terms and conditions (which are incorporated herein), comprise the entire agreement between you and publisher (and CCC) concerning this licensing transaction. In the event of any conflict between your obligations established by these terms and conditions and those established by CCC's Billing and Payment terms and conditions, these terms and conditions shall control.
14. Revocation: Elsevier or Copyright Clearance Center may deny the permissions described in this License at their sole discretion, for any reason or no reason, with a full refund payable to you. Notice of such denial will be made using the contact information provided by you. Failure to receive such notice will not alter or invalidate the denial. In no event will Elsevier or Copyright Clearance Center be responsible or liable for any costs, expenses or damage incurred by you as a result of a denial of your permission request, other than a refund of the amount(s) paid by you to Elsevier and/or Copyright Clearance Center for denied permissions.

LIMITED LICENSE

The following terms and conditions apply only to specific license types:

15. **Translation:** This permission is granted for non-exclusive world **English** rights only unless your license was granted for translation rights. If you licensed translation rights you may only translate this content into the languages you requested. A professional translator must perform all translations and reproduce the content word for word preserving the integrity of the article.
16. **Posting licensed content on any Website:** The following terms and conditions apply as follows: Licensing material from an Elsevier journal: All content posted to the web site must maintain the copyright information line on the bottom of each image; A hyper-text must be included to the Homepage of the journal from which you are licensing at <http://www.sciencedirect.com/science/journal/xxxxx> or the Elsevier homepage for books at <http://www.elsevier.com>; Central Storage: This license does not include permission for a scanned version of the material to be stored in a central repository such as that provided by Heron/XanEdu.

Licensing material from an Elsevier book: A hyper-text link must be included to the Elsevier homepage at <http://www.elsevier.com>. All content posted to the web site must maintain the copyright information line on the bottom of each image.

Posting licensed content on Electronic reserve: In addition to the above the following clauses are applicable: The web site must be password-protected and made available only to bona fide students registered on a relevant course. This permission is granted for 1 year only. You may obtain a new license for future website posting.

17. **For journal authors:** the following clauses are applicable in addition to the above:

Preprints:

A preprint is an author's own write-up of research results and analysis, it has not been peer-reviewed, nor has it had any other value added to it by a publisher (such as formatting, copyright, technical enhancement etc.).

Authors can share their preprints anywhere at any time. Preprints should not be added to or enhanced in any way in order to appear more like, or to substitute for, the final versions of articles however authors can update their preprints on arXiv or RePEc with their Accepted Author Manuscript (see below).

If accepted for publication, we encourage authors to link from the preprint to their formal publication via its DOI. Millions of researchers have access to the formal publications on ScienceDirect, and so links will help users to find, access, cite and use the best available version. Please note that Cell Press, The Lancet and some society-owned have different preprint policies. Information on these policies is available on the journal homepage.

Accepted Author Manuscripts: An accepted author manuscript is the manuscript of an article that has been accepted for publication and which typically includes author-

incorporated changes suggested during submission, peer review and editor-author communications.

Authors can share their accepted author manuscript:

- immediately
 - o via their non-commercial person homepage or blog
 - o by updating a preprint in arXiv or RePEc with the accepted manuscript
 - o via their research institute or institutional repository for internal institutional uses or as part of an invitation-only research collaboration work-group
 - o directly by providing copies to their students or to research collaborators for their personal use
 - o for private scholarly sharing as part of an invitation-only work group on commercial sites with which Elsevier has an agreement
- after the embargo period
 - o via non-commercial hosting platforms such as their institutional repository
 - o via commercial sites with which Elsevier has an agreement

In all cases accepted manuscripts should:

- link to the formal publication via its DOI
- bear a CC-BY-NC-ND license - this is easy to do
- if aggregated with other manuscripts, for example in a repository or other site, be shared in alignment with our hosting policy not be added to or enhanced in any way that appear more like, or to substitute for, the published journal article.

Published journal article (JPA): A published journal article (PJA) is the definitive final record of published research that appears or will appear in the journal and embodies all value-adding publishing activities including peer review co-ordination, copy-editing, formatting, (if relevant) pagination and online enrichment.

Policies for sharing publishing journal articles differ for subscription and gold open access articles:

Subscription Articles: If you are an author, please share a link to your article rather than the full-text. Millions of researchers have access to the formal publications on ScienceDirect, and so links will help your users to find, access, cite, and use the best available version. Theses and dissertations which contain embedded PJAs as part of the formal submission can be posted publicly by the awarding institution with DOI links back to the formal publications on ScienceDirect.

If you are affiliated with a library that subscribes to ScienceDirect you have additional private sharing rights for others' research accessed under that agreement. This includes use for classroom teaching and internal training at the institution (including use in course packs and courseware programs), and inclusion of the article for grant funding purposes.

Gold Open Access Articles: May be shared according to the author-selected end-user license and should contain a [CrossMark logo](#), the end user license, and a DOI link to the formal publication on ScienceDirect.

Please refer to Elsevier's [posting policy](#) for further information.

18. **For book authors** the following clauses are applicable in addition to the above:

Authors are permitted to place a brief summary of their work online only. You are not allowed to download and post the published electronic version of your chapter, nor may you scan the printed edition to create an electronic version. **Posting to a repository:** Authors are permitted to post a summary of their chapter only in their institution's repository.

19. **Thesis/Dissertation:** If your license is for use in a thesis/dissertation your thesis may be submitted to your institution in either print or electronic form. Should your thesis be published commercially, please reapply for permission. These requirements include permission for the Library and Archives of Canada to supply single copies, on demand, of the complete thesis and include permission for Proquest/UMI to supply single copies, on demand, of the complete thesis. Should your thesis be published commercially, please reapply for permission. Theses and dissertations which contain embedded PJAs as part of

the formal submission can be posted publicly by the awarding institution with DOI links back to the formal publications on ScienceDirect.

Elsevier Open Access Terms and Conditions

You can publish open access with Elsevier in hundreds of open access journals or in nearly 2000 established subscription journals that support open access publishing. Permitted third party re-use of these open access articles is defined by the author's choice of Creative Commons user license. See our [open access license policy](#) for more information.

Terms & Conditions applicable to all Open Access articles published with Elsevier: Any reuse of the article must not represent the author as endorsing the adaptation of the article nor should the article be modified in such a way as to damage the author's honour or reputation. If any changes have been made, such changes must be clearly indicated. The author(s) must be appropriately credited and we ask that you include the end user license and a DOI link to the formal publication on ScienceDirect.

If any part of the material to be used (for example, figures) has appeared in our publication with credit or acknowledgement to another source it is the responsibility of the user to ensure their reuse complies with the terms and conditions determined by the rights holder.

Additional Terms & Conditions applicable to each Creative Commons user license:

CC BY: The CC-BY license allows users to copy, to create extracts, abstracts and new works from the Article, to alter and revise the Article and to make commercial use of the Article (including reuse and/or resale of the Article by commercial entities), provided the user gives appropriate credit (with a link to the formal publication through the relevant DOI), provides a link to the license, indicates if changes were made and the licensor is not represented as endorsing the use made of the work. The full details of the license are available at <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>.

CC BY NC SA: The CC BY-NC-SA license allows users to copy, to create extracts, abstracts and new works from the Article, to alter and revise the Article, provided this is not done for commercial purposes, and that the user gives appropriate credit (with a link to the formal publication through the relevant DOI), provides a link to the license, indicates if changes were made and the licensor is not represented as endorsing the use made of the work. Further, any new works must be made available on the same conditions. The full details of the license are available at <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0>.

CC BY NC ND: The CC BY-NC-ND license allows users to copy and distribute the Article, provided this is not done for commercial purposes and further does not permit distribution of the Article if it is changed or edited in any way, and provided the user gives appropriate credit (with a link to the formal publication through the relevant DOI), provides a link to the license, and that the licensor is not represented as endorsing the use made of the work. The full details of the license are available at <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0>. Any commercial reuse of Open Access articles published with a CC BY NC SA or CC BY NC ND license requires permission from Elsevier and will be subject to a fee.

Commercial reuse includes:

- Associating advertising with the full text of the Article
- Charging fees for document delivery or access
- Article aggregation
- Systematic distribution via e-mail lists or share buttons

Posting or linking by commercial companies for use by customers of those companies.

20. Other Conditions:

v1.8

Questions? customer-care@copyright.com or +1-855-239-3415 (toll free in the US) or +1-978-646-2777.

ELSEVIER LICENSE TERMS AND CONDITIONS

Nov 24, 2016

This Agreement between Franciele Wolfart ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.

License Number	3995460165836
License date	Nov 24, 2016
Licensed Content Publisher	Elsevier
Licensed Content Publication	Applied Surface Science
Licensed Content Title	High areal capacitance three-dimensional Ni@Ni(OH) ₂ foams via in situ oxidizing Ni foams in mild aqueous solution
Licensed Content Author	Qingfeng Zhou, Mangwei Cui, Keyu Tao, Yongzhen Yang, Xuguang Liu, Litao Kang
Licensed Content Date	1 March 2016
Licensed Content Volume Number	365
Licensed Content Issue Number	n/a
Licensed Content Pages	6
Start Page	125
End Page	130
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation
Intended publisher of new work	other
Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables/illustrations	1
Format	both print and electronic
Are you the author of this Elsevier article?	No
Will you be translating?	Yes
Number of languages	1
Languages	Portuguese
Order reference number	
Original figure numbers	Figure 1
Title of your thesis/dissertation	ELETRODOS ARMAZENADORES DE ENERGIA BASEADOS EM COMPOSTOS DE POLIPIRROL, IMIDAZOL E HIDRÓXIDO DE NÍQUEL
Expected completion date	Dec 2016
Estimated size (number of pages)	150
Elsevier VAT number	GB 494 6272 12
Requestor Location	Franciele Wolfart Rua Dolovico Pissala, 1068 São José dos Pinhais, Paraná 83050-080

	Brazil
	Attn: Franciele Wolfart
Total	0.00 USD
Terms and Conditions	

INTRODUCTION

1. The publisher for this copyrighted material is Elsevier. By clicking "accept" in connection with completing this licensing transaction, you agree that the following terms and conditions apply to this transaction (along with the Billing and Payment terms and conditions established by Copyright Clearance Center, Inc. ("CCC"), at the time that you opened your Rightslink account and that are available at any time at <http://myaccount.copyright.com>).

GENERAL TERMS

2. Elsevier hereby grants you permission to reproduce the aforementioned material subject to the terms and conditions indicated.

3. Acknowledgement: If any part of the material to be used (for example, figures) has appeared in our publication with credit or acknowledgement to another source, permission must also be sought from that source. If such permission is not obtained then that material may not be included in your publication/copies. Suitable acknowledgement to the source must be made, either as a footnote or in a reference list at the end of your publication, as follows:

"Reprinted from Publication title, Vol /edition number, Author(s), Title of article / title of chapter, Pages No., Copyright (Year), with permission from Elsevier [OR APPLICABLE SOCIETY COPYRIGHT OWNER]." Also Lancet special credit: "Reprinted from The Lancet, Vol. number, Author(s), Title of article, Pages No., Copyright (Year), with permission from Elsevier."

4. Reproduction of this material is confined to the purpose and/or media for which permission is hereby given.

5. Altering/Modifying Material: Not Permitted. However figures and illustrations may be altered/adapted minimally to serve your work. Any other abbreviations, additions, deletions and/or any other alterations shall be made only with prior written authorization of Elsevier Ltd. (Please contact Elsevier at permissions@elsevier.com)

6. If the permission fee for the requested use of our material is waived in this instance, please be advised that your future requests for Elsevier materials may attract a fee.

7. Reservation of Rights: Publisher reserves all rights not specifically granted in the combination of (i) the license details provided by you and accepted in the course of this licensing transaction, (ii) these terms and conditions and (iii) CCC's Billing and Payment terms and conditions.

8. License Contingent Upon Payment: While you may exercise the rights licensed immediately upon issuance of the license at the end of the licensing process for the transaction, provided that you have disclosed complete and accurate details of your proposed use, no license is finally effective unless and until full payment is received from you (either by publisher or by CCC) as provided in CCC's Billing and Payment terms and conditions. If full payment is not received on a timely basis, then any license preliminarily granted shall be deemed automatically revoked and shall be void as if never granted. Further, in the event that you breach any of these terms and conditions or any of CCC's Billing and Payment terms and conditions, the license is automatically revoked and shall be void as if never granted. Use of materials as described in a revoked license, as well as any use of the materials beyond the scope of an unrevoked license, may constitute copyright infringement and publisher reserves the right to take any and all action to protect its copyright in the materials.

9. Warranties: Publisher makes no representations or warranties with respect to the licensed material.

10. Indemnity: You hereby indemnify and agree to hold harmless publisher and CCC, and their respective officers, directors, employees and agents, from and against any and all claims arising out of your use of the licensed material other than as specifically authorized pursuant to this license.

11. No Transfer of License: This license is personal to you and may not be sublicensed, assigned, or transferred by you to any other person without publisher's written permission.

12. No Amendment Except in Writing: This license may not be amended except in a writing signed by both parties (or, in the case of publisher, by CCC on publisher's behalf).

13. Objection to Contrary Terms: Publisher hereby objects to any terms contained in any purchase order, acknowledgment, check endorsement or other writing prepared by you, which terms are inconsistent with these terms and conditions or CCC's Billing and Payment terms and conditions. These terms and conditions, together with CCC's Billing and Payment terms and conditions (which are incorporated herein), comprise the entire agreement between you and publisher (and CCC) concerning this licensing transaction. In the event of any conflict between your obligations established by these terms and conditions and those established by CCC's Billing and Payment terms and conditions, these terms and conditions shall control.

14. Revocation: Elsevier or Copyright Clearance Center may deny the permissions described in this License at their sole discretion, for any reason or no reason, with a full refund payable to you. Notice of such denial will be made using the contact information provided by you. Failure to receive such notice will not alter or invalidate the denial. In no event will Elsevier or Copyright Clearance Center be responsible or liable for any costs, expenses or damage incurred by you as a result of a denial of your permission request, other than a refund of the amount(s) paid by you to Elsevier and/or Copyright Clearance Center for denied permissions.

LIMITED LICENSE

The following terms and conditions apply only to specific license types:

15. **Translation:** This permission is granted for non-exclusive world **English** rights only unless your license was granted for translation rights. If you licensed translation rights you may only translate this content into the languages you requested. A professional translator must perform all translations and reproduce the content word for word preserving the integrity of the article.

16. **Posting licensed content on any Website:** The following terms and conditions apply as follows: Licensing material from an Elsevier journal: All content posted to the web site must maintain the copyright information line on the bottom of each image: A hyper-text must be included to the Homepage of the journal from which you are licensing at <http://www.sciencedirect.com/science/journal/xxxx> or the Elsevier homepage for books at <http://www.elsevier.com>; Central Storage: This license does not include permission for a scanned version of the material to be stored in a central repository such as that provided by Heron/XanEdu.

Licensing material from an Elsevier book: A hyper-text link must be included to the Elsevier homepage at <http://www.elsevier.com>. All content posted to the web site must maintain the copyright information line on the bottom of each image.

Posting licensed content on Electronic reserve: In addition to the above the following clauses are applicable: The web site must be password-protected and made available only to bona fide students registered on a relevant course. This permission is granted for 1 year only. You may obtain a new license for future website posting.

17. **For journal authors:** the following clauses are applicable in addition to the above:

Preprints:

A preprint is an author's own write-up of research results and analysis, it has not been peer-reviewed, nor has it had any other value added to it by a publisher (such as formatting, copyright, technical enhancement etc.).

Authors can share their preprints anywhere at any time. Preprints should not be added to or enhanced in any way in order to appear more like, or to substitute for, the final versions of articles however authors can update their preprints on arXiv or RePEc with their Accepted Author Manuscript (see below).

If accepted for publication, we encourage authors to link from the preprint to their formal publication via its DOI. Millions of researchers have access to the formal publications on ScienceDirect, and so links will help users to find, access, cite and use the best available version. Please note that Cell Press, The Lancet and some society-owned have different preprint policies. Information on these policies is available on the journal homepage.

Accepted Author Manuscripts: An accepted author manuscript is the manuscript of an article that has been accepted for publication and which typically includes author-

the formal submission can be posted publicly by the awarding institution with DOI links back to the formal publications on ScienceDirect.

Elsevier Open Access Terms and Conditions

You can publish open access with Elsevier in hundreds of open access journals or in nearly 2000 established subscription journals that support open access publishing. Permitted third party re-use of these open access articles is defined by the author's choice of Creative Commons user license. See our [open access license policy](#) for more information.

Terms & Conditions applicable to all Open Access articles published with Elsevier:

Any reuse of the article must not represent the author as endorsing the adaptation of the article nor should the article be modified in such a way as to damage the author's honour or reputation. If any changes have been made, such changes must be clearly indicated. The author(s) must be appropriately credited and we ask that you include the end user license and a DOI link to the formal publication on ScienceDirect.

If any part of the material to be used (for example, figures) has appeared in our publication with credit or acknowledgement to another source it is the responsibility of the user to ensure their reuse complies with the terms and conditions determined by the rights holder.

Additional Terms & Conditions applicable to each Creative Commons user license:

CC BY: The CC-BY license allows users to copy, to create extracts, abstracts and new works from the Article, to alter and revise the Article and to make commercial use of the Article (including reuse and/or resale of the Article by commercial entities), provided the user gives appropriate credit (with a link to the formal publication through the relevant DOI), provides a link to the license, indicates if changes were made and the licensor is not represented as endorsing the use made of the work. The full details of the license are available at <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>.

CC BY NC SA: The CC BY-NC-SA license allows users to copy, to create extracts, abstracts and new works from the Article, to alter and revise the Article, provided this is not done for commercial purposes, and that the user gives appropriate credit (with a link to the formal publication through the relevant DOI), provides a link to the license, indicates if changes were made and the licensor is not represented as endorsing the use made of the work. Further, any new works must be made available on the same conditions. The full details of the license are available at <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0>.

CC BY NC ND: The CC BY-NC-ND license allows users to copy and distribute the Article, provided this is not done for commercial purposes and further does not permit distribution of the Article if it is changed or edited in any way, and provided the user gives appropriate credit (with a link to the formal publication through the relevant DOI), provides a link to the license, and that the licensor is not represented as endorsing the use made of the work. The full details of the license are available at <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0>.

Any commercial reuse of Open Access articles published with a CC BY NC SA or CC BY NC ND license requires permission from Elsevier and will be subject to a fee.

Commercial reuse includes:

- Associating advertising with the full text of the Article
- Charging fees for document delivery or access
- Article aggregation
- Systematic distribution via e-mail lists or share buttons

Posting or linking by commercial companies for use by customers of those companies.

20. Other Conditions:

v1.8

Questions? customer@copyright.com or +1-855-239-3415 (toll free in the US) or +1-978-646-2777.

incorporated changes suggested during submission, peer review and editor-author communications.

Authors can share their accepted author manuscript:

- immediately
 - o via their non-commercial person homepage or blog
 - o by updating a preprint in arXiv or RePEc with the accepted manuscript
 - o via their research institute or institutional repository for internal institutional uses or as part of an invitation-only research collaboration work-group
 - o directly by providing copies to their students or to research collaborators for their personal use
 - o for private scholarly sharing as part of an invitation-only work group on commercial sites with which Elsevier has an agreement
- after the embargo period
 - o via non-commercial hosting platforms such as their institutional repository
 - o via commercial sites with which Elsevier has an agreement

In all cases accepted manuscripts should:

- link to the formal publication via its DOI
- bear a CC-BY-NC-ND license - this is easy to do
- if aggregated with other manuscripts, for example in a repository or other site, be shared in alignment with our hosting policy not be added to or enhanced in any way to appear more like, or to substitute for, the published journal article.

Published journal article (PJA): A published journal article (PJA) is the definitive final record of published research that appears or will appear in the journal and embodies all value-adding publishing activities including peer review co-ordination, copy-editing, formatting, (if relevant) pagination and online enrichment.

Policies for sharing publishing journal articles differ for subscription and gold open access articles:

Subscription Articles: If you are an author, please share a link to your article rather than the full-text. Millions of researchers have access to the formal publications on ScienceDirect, and so links will help your users to find, access, cite, and use the best available version. Theses and dissertations which contain embedded PJAs as part of the formal submission can be posted publicly by the awarding institution with DOI links back to the formal publications on ScienceDirect.

If you are affiliated with a library that subscribes to ScienceDirect you have additional private sharing rights for others' research accessed under that agreement. This includes use for classroom teaching and internal training at the institution (including use in course packs and courseware programs), and inclusion of the article for grant funding purposes.

Gold Open Access Articles: May be shared according to the author-selected end-user license and should contain a **CrossMark logo**, the end user license, and a DOI link to the formal publication on ScienceDirect.

Please refer to Elsevier's [posting policy](#) for further information.

18. **For book authors** the following clauses are applicable in addition to the above:

Authors are permitted to place a brief summary of their work online only. You are not allowed to download and post the published electronic version of your chapter, nor may you scan the printed edition to create an electronic version. **Posting to a repository:** Authors are permitted to post a summary of their chapter only in their institution's repository.

19. **Thesis/Dissertation:** If your license is for use in a thesis/dissertation your thesis may be submitted to your institution in either print or electronic form. Should your thesis be published commercially, please reapply for permission. These requirements include permission for the Library and Archives of Canada to supply single copies, on demand, of the complete thesis and include permission for Proquest/UMI to supply single copies, on demand, of the complete thesis. Should your thesis be published commercially, please reapply for permission. Theses and dissertations which contain embedded PJAs as part of

ELSEVIER LICENSE TERMS AND CONDITIONS

Nov 24, 2016

This Agreement between Franciele Wolfart ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.

License Number	3995460345360
License date	Nov 24, 2016
Licensed Content Publisher	Elsevier
Licensed Content Publication	Journal of Alloys and Compounds
Licensed Content Title	Utilizing polyaniline to dominate the crystal phase of Ni(OH) ₂ and its effect on the electrochemical property of polyaniline/Ni(OH) ₂ composite
Licensed Content Author	Jinglin Zhang, Lei Shi, Huidi Liu, Zewei Deng, Langhuan Huang, Wenjie Mai, Shaozao Tan, Xiang Cai
Licensed Content Date	5 December 2015
Licensed Content Volume Number	651
Licensed Content Issue Number	n/a
Licensed Content Pages	9
Start Page	126
End Page	134
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation
Intended publisher of new work	other
Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables/illustrations	1
Format	both print and electronic
Are you the author of this Elsevier article?	No
Will you be translating?	Yes
Number of languages	1
Languages	Portuguese
Order reference number	
Original figure numbers	Figure 5
Title of your thesis/dissertation	ELETRODOS ARMAZENADORES DE ENERGIA BASEADOS EM COMPOSITOS DE POLIPIRROL, IMIDAZOL E HIDROXIDO DE NIQUEL
Expected completion date	Dec 2016
Estimated size (number of pages)	150
Elsevier VAT number	GB 494 6272 12
Requestor Location	Franciele Wolfart Rua Dolovico Pissai, 1068

São José dos Pinhais, Paraná 83050-080
Brazil
Attn: Franciele Wolfart

Total 0.00 USD
Terms and Conditions

INTRODUCTION

1. The publisher for this copyrighted material is Elsevier. By clicking "accept" in connection with completing this licensing transaction, you agree that the following terms and conditions apply to this transaction (along with the Billing and Payment terms and conditions established by Copyright Clearance Center, Inc. ("CCC"), at the time that you opened your Rightslink account and that are available at any time at <http://myaccount.copyright.com>).

GENERAL TERMS

2. Elsevier hereby grants you permission to reproduce the aforementioned material subject to the terms and conditions indicated.
3. Acknowledgement: If any part of the material to be used (for example, figures) has appeared in our publication with credit or acknowledgement to another source, permission must also be sought from that source. If such permission is not obtained then that material may not be included in your publication/copies. Suitable acknowledgement to the source must be made, either as a footnote or in a reference list at the end of your publication, as follows:

"Reprinted from Publication title, Vol /edition number, Author(s), Title of article / title of chapter, Pages No., Copyright (Year), with permission from Elsevier [OR APPLICABLE SOCIETY COPYRIGHT OWNER]." Also Lancet special credit - "Reprinted from The Lancet, Vol. number, Author(s), Title of article, Pages No., Copyright (Year), with permission from Elsevier."

4. Reproduction of this material is confined to the purpose and/or media for which permission is hereby given.

5. Altering/Modifying Material: Not Permitted. However figures and illustrations may be altered/adapted minimally to serve your work. Any other abbreviations, additions, deletions and/or any other alterations shall be made only with prior written authorization of Elsevier Ltd. (Please contact Elsevier at permissions@elsevier.com)

6. If the permission fee for the requested use of our material is waived in this instance, please be advised that your future requests for Elsevier materials may attract a fee.

7. Reservation of Rights: Publisher reserves all rights not specifically granted in the combination of (i) the license details provided by you and accepted in the course of this licensing transaction, (ii) these terms and conditions and (iii) CCC's Billing and Payment terms and conditions.

8. License Contingent Upon Payment: While you may exercise the rights licensed immediately upon issuance of the license at the end of the licensing process for the transaction, provided that you have disclosed complete and accurate details of your proposed use, no license is finally effective unless and until full payment is received from you (either by publisher or by CCC) as provided in CCC's Billing and Payment terms and conditions. If full payment is not received on a timely basis, then any license preliminarily granted shall be deemed automatically revoked and shall be void as if never granted. Further, in the event that you breach any of these terms and conditions or any of CCC's Billing and Payment terms and conditions, the license is automatically revoked and shall be void as if never granted. Use of materials as described in a revoked license, as well as any use of the materials beyond the scope of an unrevoked license, may constitute copyright infringement and publisher reserves the right to take any and all action to protect its copyright in the materials.

9. Warranties: Publisher makes no representations or warranties with respect to the licensed material.

10. Indemnity: You hereby indemnify and agree to hold harmless publisher and CCC, and their respective officers, directors, employees and agents, from and against any and all claims arising out of your use of the licensed material other than as specifically authorized pursuant to this license.

Accepted Author Manuscripts: An accepted author manuscript is the manuscript of an article that has been accepted for publication and which typically includes author-incorporated changes suggested during submission, peer review and editor-author communications.

Authors can share their accepted author manuscript:

- immediately
 - o via their non-commercial person homepage or blog
 - o by updating a preprint in arXiv or RePEc with the accepted manuscript
 - o via their research institute or institutional repository for internal institutional uses or as part of an invitation-only research collaboration work-group
 - o directly by providing copies to their students or to research collaborators for their personal use
 - o for private scholarly sharing as part of an invitation-only work group on commercial sites with which Elsevier has an agreement
- after the embargo period
 - o via non-commercial hosting platforms such as their institutional repository
 - o via commercial sites with which Elsevier has an agreement

In all cases accepted manuscripts should:

- link to the formal publication via its DOI
- bear a CC-BY-NC-ND license - this is easy to do
- if aggregated with other manuscripts, for example in a repository or other site, be shared in alignment with our hosting policy not be added to or enhanced in any way to appear more like, or to substitute for, the published journal article.

Published journal article (JPA): A published journal article (JPA) is the definitive final record of published research that appears or will appear in the journal and embodies all value-adding publishing activities including peer review co-ordination, copy-editing, formatting, (if relevant) pagination and online enrichment.

Policies for sharing publishing journal articles differ for subscription and gold open access articles:

Subscription Articles: If you are an author, please share a link to your article rather than the full-text. Millions of researchers have access to the formal publications on ScienceDirect, and so links will help your users to find, access, cite, and use the best available version. Theses and dissertations which contain embedded PJAs as part of the formal submission can be posted publicly by the awarding institution with DOI links back to the formal publications on ScienceDirect.

If you are affiliated with a library that subscribes to ScienceDirect you have additional private sharing rights for others' research accessed under that agreement. This includes use for classroom teaching and internal training at the institution (including use in course packs and courseware programs), and inclusion of the article for grant funding purposes.

Gold Open Access Articles: May be shared according to the author-selected end-user license and should contain a [CrossMark logo](#), the end user license, and a DOI link to the formal publication on ScienceDirect.

Please refer to Elsevier's [posting policy](#) for further information.

18. **For book authors** the following clauses are applicable in addition to the above:

Authors are permitted to place a brief summary of their work online only. You are not allowed to download and post the published electronic version of your chapter, nor may you scan the printed edition to create an electronic version. **Posting to a repository:** Authors are permitted to post a summary of their chapter only in their institution's repository.

19. **Thesis/Dissertation:** If your license is for use in a thesis/dissertation your thesis may be submitted to your institution in either print or electronic form. Should your thesis be published commercially, please reapply for permission. These requirements include permission for the Library and Archives of Canada to supply single copies, on demand, of the complete thesis and include permission for Proquest/UMI to supply single copies, on demand, of the complete thesis. Should your thesis be published commercially, please

11. No Transfer of License: This license is personal to you and may not be sublicensed, assigned, or transferred by you to any other person without publisher's written permission.
12. No Amendment Except in Writing: This license may not be amended except in a writing signed by both parties (or, in the case of publisher, by CCC on publisher's behalf).

13. Objection to Contrary Terms: Publisher hereby objects to any terms contained in any purchase order, acknowledgment, check endorsement or other writing prepared by you, which terms are inconsistent with these terms and conditions or CCC's Billing and Payment terms and conditions. These terms and conditions, together with CCC's Billing and Payment terms and conditions (which are incorporated herein), comprise the entire agreement between you and publisher (and CCC) concerning this licensing transaction. In the event of any conflict between your obligations established by these terms and conditions and those established by CCC's Billing and Payment terms and conditions, these terms and conditions shall control.

14. Revocation: Elsevier or Copyright Clearance Center may deny the permissions described in this License at their sole discretion, for any reason or no reason, with a full refund payable to you. Notice of such denial will be made using the contact information provided by you. Failure to receive such notice will not alter or invalidate the denial. In no event will Elsevier or Copyright Clearance Center be responsible or liable for any costs, expenses or damage incurred by you as a result of a denial of your permission request, other than a refund of the amount(s) paid by you to Elsevier and/or Copyright Clearance Center for denied permissions.

LIMITED LICENSE

The following terms and conditions apply only to specific license types:

15. **Translation:** This permission is granted for non-exclusive world **English** rights only unless your license was granted for translation rights. If you licensed translation rights you may only translate this content into the languages you requested. A professional translator must perform all translations and reproduce the content word for word preserving the integrity of the article.

16. **Posting licensed content on any Website:** The following terms and conditions apply as follows: Licensing material from an Elsevier journal: All content posted to the web site must maintain the copyright information line on the bottom of each image; A hyper-text must be included to the Homepage of the journal from which you are licensing at <http://www.sciencedirect.com/science/journal/xxxx> or the Elsevier homepage for books at <http://www.elsevier.com>; Central Storage: This license does not include permission for a scanned version of the material to be stored in a central repository such as that provided by Heron/XanEdu.

Licensing material from an Elsevier book: A hyper-text link must be included to the Elsevier homepage at <http://www.elsevier.com>. All content posted to the web site must maintain the copyright information line on the bottom of each image.

Posting licensed content on Electronic reserve: In addition to the above the following clauses are applicable: The web site must be password-protected and made available only to bona fide students registered on a relevant course. This permission is granted for 1 year only. You may obtain a new license for future website posting.

17. **For journal authors:** the following clauses are applicable in addition to the above:

Preprints:

A preprint is an author's own write-up of research results and analysis, it has not been peer-reviewed, nor has it had any other value added to it by a publisher (such as formatting, copyright, technical enhancement etc.).

Authors can share their preprints anywhere at any time. Preprints should not be added to or enhanced in any way in order to appear more like, or to substitute for, the final versions of articles however authors can update their preprints on arXiv or RePEc with their Accepted Author Manuscript (see below).

If accepted for publication, we encourage authors to link from the preprint to their formal publication via its DOI. Millions of researchers have access to the formal publications on ScienceDirect, and so links will help users to find, access, cite and use the best available version. Please note that Cell Press, The Lancet and some society-owned have different preprint policies. Information on these policies is available on the journal homepage.

reapply for permission. Theses and dissertations which contain embedded PJAs as part of the formal submission can be posted publicly by the awarding institution with DOI links back to the formal publications on ScienceDirect.

Elsevier Open Access Terms and Conditions

You can publish open access with Elsevier in hundreds of open access journals or in nearly 2000 established subscription journals that support open access publishing. Permitted third party re-use of these open access articles is defined by the author's choice of Creative Commons user license. See our [open access license policy](#) for more information.

Terms & Conditions applicable to all Open Access articles published with Elsevier:

Any reuse of the article must not represent the author as endorsing the adaptation of the article nor should the article be modified in such a way as to damage the author's honour or reputation. If any changes have been made, such changes must be clearly indicated.

The author(s) must be appropriately credited and we ask that you include the end user license and a DOI link to the formal publication on ScienceDirect.

If any part of the material to be used (for example, figures) has appeared in our publication with credit or acknowledgement to another source it is the responsibility of the user to ensure their reuse complies with the terms and conditions determined by the rights holder.

Additional Terms & Conditions applicable to each Creative Commons user license:

CC BY: The CC-BY license allows users to copy, to create extracts, abstracts and new works from the Article, to alter and revise the Article and to make commercial use of the Article (including reuse and/or resale of the Article by commercial entities), provided the user gives appropriate credit (with a link to the formal publication through the relevant DOI), provides a link to the license, indicates if changes were made and the licensor is not represented as endorsing the use made of the work. The full details of the license are available at <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>.

CC BY NC SA: The CC BY-NC-SA license allows users to copy, to create extracts, abstracts and new works from the Article, to alter and revise the Article, provided this is not done for commercial purposes, and that the user gives appropriate credit (with a link to the formal publication through the relevant DOI), provides a link to the license, indicates if changes were made and the licensor is not represented as endorsing the use made of the work. Further, any new works must be made available on the same conditions. The full details of the license are available at <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0>.

CC BY NC ND: The CC BY-NC-ND license allows users to copy and distribute the Article, provided this is not done for commercial purposes and further does not permit distribution of the Article if it is changed or edited in any way, and provided the user gives appropriate credit (with a link to the formal publication through the relevant DOI), provides a link to the license, and that the licensor is not represented as endorsing the use made of the work. The full details of the license are available at <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0>. Any commercial reuse of Open Access articles published with a CC BY NC SA or CC BY NC ND license requires permission from Elsevier and will be subject to a fee.

Commercial reuse includes:

- Associating advertising with the full text of the Article
- Charging fees for document delivery or access
- Article aggregation
- Systematic distribution via e-mail lists or share buttons

Posting or linking by commercial companies for use by customers of those companies.

20. Other Conditions:

v1.8

Questions? customer-care@copyright.com or +1-855-239-3415 (toll free in the US) or +1-978-646-2777.



RightsLink®

[Home](#) [Account Info](#) [Help](#)


Title: The synthesis of flower-like layered double hydroxides nanocrystals and their calcined products

Conference Proceedings: Materials for Renewable Energy & Environment (ICMREE), 2011 International Conference on

Author: Zhiyong Jia

Publisher: IEEE

Date: May 2011

Copyright © 2011, IEEE

Logged in as:
Franciele Wolfart
Account #: 3001086715

[LOGOUT](#)

Thesis / Dissertation Reuse

The IEEE does not require individuals working on a thesis to obtain a formal reuse license, however, you may print out this statement to be used as a permission grant:

Requirements to be followed when using any portion (e.g., figure, graph, table, or textual material) of an IEEE copyrighted paper in a thesis:

- 1) In the case of textual material (e.g., using short quotes or referring to the work within these papers) users must give full credit to the original source (author, paper, publication) followed by the IEEE copyright line © 2011 IEEE.
- 2) In the case of illustrations or tabular material, we require that the copyright line © [Year of original publication] IEEE appear prominently with each reprinted figure and/or table.
- 3) If a substantial portion of the original paper is to be used, and if you are not the senior author, also obtain the senior author's approval.

Requirements to be followed when using an entire IEEE copyrighted paper in a thesis:

- 1) The following IEEE copyright/ credit notice should be placed prominently in the references: © [year of original publication] IEEE. Reprinted, with permission, from [author names, paper title, IEEE publication title, and month/year of publication]
- 2) Only the accepted version of an IEEE copyrighted paper can be used when posting the paper or your thesis on-line.
- 3) In placing the thesis on the author's university website, please display the following message in a prominent place on the website: In reference to IEEE copyrighted material which is used with permission in this thesis, the IEEE does not endorse any of [university/educational entity's name goes here]'s products or services. Internal or personal use of this material is permitted. If interested in reprinting/republishing IEEE copyrighted material for advertising or promotional purposes or for creating new collective works for resale or redistribution, please go to http://www.ieee.org/publications_standards/publications/rights/rights_link.html to learn how to obtain a License from RightsLink.

If applicable, University Microfilms and/or ProQuest Library, or the Archives of Canada may supply single copies of the dissertation.

[BACK](#)
[CLOSE WINDOW](#)

Copyright © 2016 Copyright Clearance Center, Inc. All Rights Reserved. [Privacy statement](#) [Terms and Conditions](#). Comments? We would like to hear from you. E-mail us at customerservice@copyright.com

ELSEVIER LICENSE TERMS AND CONDITIONS

Nov 24, 2016

This Agreement between Franciele Wolfart ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.

License Number	3995471390451
License date	Nov 24, 2016
Licensed Content Publisher	Elsevier
Licensed Content Publication	Journal of Power Sources
Licensed Content Title	Synthetic approach from polypyrrole nanotubes to nitrogen doped pyrolyzed carbon nanotubes for asymmetric supercapacitors
Licensed Content Author	Deepak P. Dubal, Nilesh R. Chodankar, Zahila Caban-Huertas, Franciele Wolfart, Marcio Vidotti, Rudolf Holze, Chandrakant D. Lokhande, Pedro Gomez-Romero
Licensed Content Date	15 March 2016
Licensed Content Volume Number	308
Licensed Content Issue Number	n/a
Licensed Content Pages	8
Start Page	158
End Page	165
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation
Intended publisher of new work	other
Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables/illustrations	1
Format	both print and electronic
Are you the author of this Elsevier article?	Yes
Will you be translating?	Yes
Number of languages	1
Languages	Portuguese
Order reference number	
Original figure numbers	Figure 5 and Figure 6
Title of your thesis/dissertation	ELETRODOS ARMAZENADORES DE ENERGIA BASEADOS EM COMPOSITOS DE POLIPIRROL, IMIDAZOL E HIDROXIDO DE NIQUEL
Expected completion date	Dec 2016
Estimated size (number of pages)	150
Elsevier VAT number	GB 494 6272 12
Requestor Location	Franciele Wolfart Rua Dolovico Pissala, 1068

São José dos Pinhais, Paraná 83050-080
Brazil
Attn: Franciele Wolfart

Total

0.00 USD

[Terms and Conditions](#)

INTRODUCTION

1. The publisher for this copyrighted material is Elsevier. By clicking "accept" in connection with completing this licensing transaction, you agree that the following terms and conditions apply to this transaction (along with the Billing and Payment terms and conditions established by Copyright Clearance Center, Inc. ("CCC"), at the time that you opened your Rightslink account and that are available at any time at <http://myaccount.copyright.com>).

2. Elsevier hereby grants you permission to reproduce the aforementioned material subject to the terms and conditions indicated.

3. Acknowledgment: If any part of the material to be used (for example, figures) has appeared in our publication with credit or acknowledgement to another source, permission must also be sought from that source. If such permission is not obtained then that material may not be included in your publication/copies. Suitable acknowledgement to the source must be made, either as a footnote or in a reference list at the end of your publication, as follows:

"Reprinted from Publication title, Vol /edition number, Author(s), Title of article / title of chapter, Pages No., Copyright (Year), with permission from Elsevier [OR APPLICABLE SOCIETY COPYRIGHT OWNER]." Also Lancet special credit - "Reprinted from The Lancet, Vol. number, Author(s), Title of article, Pages No., Copyright (Year), with permission from Elsevier."

4. Reproduction of this material is confined to the purpose and/or media for which permission is hereby given.

5. Altering/Modifying Material: Not Permitted. However figures and illustrations may be altered/adapted minimally to serve your work. Any other abbreviations, additions, deletions and/or any other alterations shall be made only with prior written authorization of Elsevier Ltd. (Please contact Elsevier at permissions@elsevier.com)

6. If the permission fee for the requested use of our material is waived in this instance, please be advised that your future requests for Elsevier materials may attract a fee.

7. Reservation of Rights: Publisher reserves all rights not specifically granted in the combination of (i) the license details provided by you and accepted in the course of this licensing transaction, (ii) these terms and conditions and (iii) CCC's Billing and Payment terms and conditions.

8. License Contingent Upon Payment: While you may exercise the rights licensed immediately upon issuance of the license at the end of the licensing process for the transaction, provided that you have disclosed complete and accurate details of your proposed use, no license is finally effective unless and until full payment is received from you (either by publisher or by CCC) as provided in CCC's Billing and Payment terms and conditions. If full payment is not received on a timely basis, then any license preliminarily granted shall be deemed automatically revoked and shall be void as if never granted. Further, in the event that you breach any of these terms and conditions or any of CCC's Billing and Payment terms and conditions, the license is automatically revoked and shall be void as if never granted. Use of materials as described in a revoked license, as well as any use of the materials beyond the scope of an unrevoked license, may constitute copyright infringement and publisher reserves the right to take any and all action to protect its copyright in the materials.

9. Warranties: Publisher makes no representations or warranties with respect to the licensed material.

10. Indemnity: You hereby indemnify and agree to hold harmless publisher and CCC, and their respective officers, directors, employees and agents, from and against any and all claims arising out of your use of the licensed material other than as specifically authorized pursuant to this license.

11. No Transfer of License: This license is personal to you and may not be sublicensed, assigned, or transferred by you to any other person without publisher's written permission.
12. No Amendment Except in Writing: This license may not be amended except in a writing signed by both parties (or, in the case of publisher, by CCC on publisher's behalf).
13. Objection to Contrary Terms: Publisher hereby objects to any terms contained in any purchase order, acknowledgment, check endorsement or other writing prepared by you, which terms are inconsistent with these terms and conditions or CCC's Billing and Payment terms and conditions. These terms and conditions, together with CCC's Billing and Payment terms and conditions (which are incorporated herein), comprise the entire agreement between you and publisher (and CCC) concerning this licensing transaction. In the event of any conflict between your obligations established by these terms and conditions and those established by CCC's Billing and Payment terms and conditions, these terms and conditions shall control.
14. Revocation: Elsevier or Copyright Clearance Center may deny the permissions described in this License at their sole discretion, for any reason or no reason, with a full refund payable to you. Notice of such denial will be made using the contact information provided by you. Failure to receive such notice will not alter or invalidate the denial. In no event will Elsevier or Copyright Clearance Center be responsible or liable for any costs, expenses or damage incurred by you as a result of a denial of your permission request, other than a refund of the amount(s) paid by you to Elsevier and/or Copyright Clearance Center for denied permissions.

LIMITED LICENSE

The following terms and conditions apply only to specific license types:

15. **Translation:** This permission is granted for non-exclusive world **English** rights only unless your license was granted for translation rights. If you licensed translation rights you may only translate this content into the languages you requested. A professional translator must perform all translations and reproduce the content word for word preserving the integrity of the article.

16. **Posting licensed content on any Website:** The following terms and conditions apply as follows: Licensing material from an Elsevier journal: All content posted to the web site must maintain the copyright information line on the bottom of each image. A hyper-text must be included to the Homepage of the journal from which you are licensing at <http://www.sciencedirect.com/science/journal/xxxxx> or the Elsevier homepage for books at <http://www.elsevier.com>; Central Storage: This license does not include permission for a scanned version of the material to be stored in a central repository such as that provided by Heron/XanEdu.

Licensing material from an Elsevier book: A hyper-text link must be included to the Elsevier homepage at <http://www.elsevier.com>. All content posted to the web site must maintain the copyright information line on the bottom of each image.

Posting licensed content on Electronic reserve: In addition to the above the following clauses are applicable: The web site must be password-protected and made available only to bona fide students registered on a relevant course. This permission is granted for 1 year only. You may obtain a new license for future website posting.

17. **For journal authors:** the following clauses are applicable in addition to the above:

Preprints:

A preprint is an author's own write-up of research results and analysis, it has not been peer-reviewed, nor has it had any other value added to it by a publisher (such as formatting, copyright, technical enhancement etc.).

Authors can share their preprints anywhere at any time. Preprints should not be added to or enhanced in any way in order to appear more like, or to substitute for, the final versions of articles however authors can update their preprints on arXiv or RePEc with their Accepted Author Manuscript (see below).

If accepted for publication, we encourage authors to link from the preprint to their formal publication via its DOI. Millions of researchers have access to the formal publications on ScienceDirect, and so links will help users to find, access, cite and use the best available version. Please note that Cell Press, The Lancet and some society-owned have different preprint policies. Information on these policies is available on the journal homepage.

Accepted Author Manuscripts: An accepted author manuscript is the manuscript of an article that has been accepted for publication and which typically includes author-incorporated changes suggested during submission, peer review and editor-author communications.

Authors can share their accepted author manuscript:

- immediately
 - o via their non-commercial person homepage or blog
 - o by updating a preprint in arXiv or RePEc with the accepted manuscript
 - o via their research institute or institutional repository for internal institutional uses or as part of an invitation-only research collaboration work-group
 - o directly by providing copies to their students or to research collaborators for their personal use
 - o for private scholarly sharing as part of an invitation-only work group on commercial sites with which Elsevier has an agreement
- after the embargo period
 - o via non-commercial hosting platforms such as their institutional repository
 - o via commercial sites with which Elsevier has an agreement

In all cases accepted manuscripts should:

- link to the formal publication via its DOI
- bear a CC-BY-NC-ND license - this is easy to do
- if aggregated with other manuscripts, for example in a repository or other site, be shared in alignment with our hosting policy not be added to or enhanced in any way to appear more like, or to substitute for, the published journal article.

Published journal article (PJA): A published journal article (PJA) is the definitive final record of published research that appears or will appear in the journal and embodies all value-adding publishing activities including peer review co-ordination, copy-editing, formatting, (if relevant) pagination and online enrichment.

Policies for sharing publishing journal articles differ for subscription and gold open access articles:

Subscription Articles: If you are an author, please share a link to your article rather than the full-text. Millions of researchers have access to the formal publications on ScienceDirect, and so links will help your users to find, access, cite, and use the best available version.

Theses and dissertations which contain embedded PJAs as part of the formal submission can be posted publicly by the awarding institution with DOI links back to the formal publications on ScienceDirect.

If you are affiliated with a library that subscribes to ScienceDirect you have additional private sharing rights for others' research accessed under that agreement. This includes use for classroom teaching and internal training at the institution (including use in course packs and coursework programs), and inclusion of the article for grant funding purposes.

Gold Open Access Articles: May be shared according to the author-selected end-user license and should contain a [CrossMark logo](#), the end user license, and a DOI link to the formal publication on ScienceDirect.

Please refer to Elsevier's [posting policy](#) for further information.

18. **For book authors** the following clauses are applicable in addition to the above:

Authors are permitted to place a brief summary of their work online only. You are not allowed to download and post the published electronic version of your chapter, nor may you scan the printed edition to create an electronic version. **Posting to a repository:** Authors are permitted to post a summary of their chapter only in their institution's repository.

19. **Thesis/Dissertation:** If your license is for use in a thesis/dissertation your thesis may be submitted to your institution in either print or electronic form. Should your thesis be published commercially, please reapply for permission. These requirements include permission for the Library and Archives of Canada to supply single copies, on demand, of the complete thesis and include permission for Proquest/UMI to supply single copies, on demand, of the complete thesis. Should your thesis be published commercially, please

ELSEVIER LICENSE TERMS AND CONDITIONS

Nov 26, 2016

This Agreement between Franciele Wolfart ("You") and Elsevier ("Elsevier") consists of your license details and the terms and conditions provided by Elsevier and Copyright Clearance Center.

License Number	3996571347476
License date	Nov 26, 2016
Licensed Content Publisher	Elsevier
Licensed Content Publication	Journal of Power Sources
Licensed Content Title	A general approach toward enhancement of pseudocapacitive performance of conducting polymers by redox-active electrolytes
Licensed Content Author	Wei Chen,Chuan Xia,R.B. Rakhi,H.N. Alsharaef
Licensed Content Date	1 December 2014
Licensed Content Volume Number	267
Licensed Content Issue Number	n/a
Licensed Content Pages	6
Start Page	521
End Page	526
Type of Use	reuse in a thesis/dissertation
Portion	figures/tables/illustrations
Number of figures/tables/illustrations	1
Format	both print and electronic
Are you the author of this Elsevier article?	No
Will you be translating?	Yes
Number of languages	1
Languages	Portuguese
Order reference number	
Original figure numbers	Figure 3
Title of your thesis/dissertation	ELETRODOS ARMazenadores de Energia Baseados em Compositos de Polipirrol, Imidazol e Hidroxido de Niquel
Expected completion date	Dec 2016
Estimated size (number of pages)	150
Elsevier VAT number	GB 494 6272 12
Requestor Location	Franciele Wolfart Rua Dolovico Pissala, 1068 São José dos Pinhais, Paraná 83050-080 Brazil Attn: Franciele Wolfart
Total	0.00 USD

reapply for permission. Theses and dissertations which contain embedded PJAs as part of the formal submission can be posted publicly by the awarding institution with DOI links back to the formal publications on ScienceDirect.

Elsevier Open Access Terms and Conditions

You can publish open access with Elsevier in hundreds of open access journals or in nearly 2000 established subscription journals that support open access publishing. Permitted third party re-use of these open access articles is defined by the author's choice of Creative Commons user license. See our [open access license policy](#) for more information.

Terms & Conditions applicable to all Open Access articles published with Elsevier:

Any reuse of the article must not represent the author as endorsing the adaptation of the article nor should the article be modified in such a way as to damage the author's honour or reputation. If any changes have been made, such changes must be clearly indicated. The author(s) must be appropriately credited and we ask that you include the end user license and a DOI link to the formal publication on ScienceDirect.

If any part of the material to be used (for example, figures) has appeared in our publication with credit or acknowledgement to another source it is the responsibility of the user to ensure their reuse complies with the terms and conditions determined by the rights holder.

Additional Terms & Conditions applicable to each Creative Commons user license:

CC BY: The CC-BY license allows users to copy, to create extracts, abstracts and new works from the Article, to alter and revise the Article and to make commercial use of the Article (including reuse and/or resale of the Article by commercial entities), provided the user gives appropriate credit (with a link to the formal publication through the relevant DOI), provides a link to the license, indicates if changes were made and the licensor is not represented as endorsing the use made of the work. The full details of the license are available at <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>

CC BY NC SA: The CC BY-NC-SA license allows users to copy, to create extracts, abstracts and new works from the Article, to alter and revise the Article, provided this is not done for commercial purposes, and that the user gives appropriate credit (with a link to the formal publication through the relevant DOI), provides a link to the license, indicates if changes were made and the licensor is not represented as endorsing the use made of the work. Further, any new works must be made available on the same conditions. The full details of the license are available at <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0>

CC BY NC ND: The CC BY-NC-ND license allows users to copy and distribute the Article, provided this is not done for commercial purposes and further does not permit distribution of the Article if it is changed or edited in any way, and provided the user gives appropriate credit (with a link to the formal publication through the relevant DOI), provides a link to the license, and that the licensor is not represented as endorsing the use made of the work. The full details of the license are available at <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0>. Any commercial reuse of Open Access articles published with a CC BY NC SA or CC BY NC ND license requires permission from Elsevier and will be subject to a fee.

Commercial reuse includes:

- Associating advertising with the full text of the Article
- Charging fees for document delivery or access
- Article aggregation
- Systematic distribution via e-mail lists or share buttons

Posting or linking by commercial companies for use by customers of those companies.

20. Other Conditions:

v1.8

Questions? customer@copyright.com or +1-855-239-3415 (toll free in the US) or +1-978-646-2777.

Terms and Conditions

INTRODUCTION

1. The publisher for this copyrighted material is Elsevier. By clicking "accept" in connection with completing this licensing transaction, you agree that the following terms and conditions apply to this transaction (along with the Billing and Payment terms and conditions established by Copyright Clearance Center, Inc. ("CCC"), at the time that you opened your Rightslink account and that are available at any time at <http://myaccount.copyright.com>).

GENERAL TERMS

2. Elsevier hereby grants you permission to reproduce the aforementioned material subject to the terms and conditions indicated.

3. Acknowledgement: If any part of the material to be used (for example, figures) has appeared in our publication with credit or acknowledgement to another source, permission must also be sought from that source. If such permission is not obtained then that material may not be included in your publication/copies. Suitable acknowledgement to the source must be made, either as a footnote or in a reference list at the end of your publication, as follows:

"Reprinted from Publication title, Vol /edition number, Author(s), Title of article / title of chapter, Pages No., Copyright (Year), with permission from Elsevier [OR APPLICABLE SOCIETY COPYRIGHT OWNER]." Also Lancet special credit - "Reprinted from The Lancet, Vol. number, Author(s), Title of article, Pages No., Copyright (Year), with permission from Elsevier."

4. Reproduction of this material is confined to the purpose and/or media for which permission is hereby given.

5. Altering/Modifying Material: Not Permitted. However figures and illustrations may be altered/adapted minimally to serve your work. Any other abbreviations, additions, deletions and/or any other alterations shall be made only with prior written authorization of Elsevier Ltd. (Please contact Elsevier at permissions@elsevier.com)

6. If the permission fee for the requested use of our material is waived in this instance, please be advised that your future requests for Elsevier materials may attract a fee.

7. Reservation of Rights: Publisher reserves all rights not specifically granted in the combination of (i) the license details provided by you and accepted in the course of this licensing transaction, (ii) these terms and conditions and (iii) CCC's Billing and Payment terms and conditions.

8. License Contingent Upon Payment: While you may exercise the rights licensed immediately upon issuance of the license at the end of the licensing process for the transaction, provided that you have disclosed complete and accurate details of your proposed use, no license is finally effective unless and until full payment is received from you (either by publisher or by CCC) as provided in CCC's Billing and Payment terms and conditions. If full payment is not received on a timely basis, then any license preliminarily granted shall be deemed automatically revoked and shall be void as if never granted. Further, in the event that you breach any of these terms and conditions or any of CCC's Billing and Payment terms and conditions, the license is automatically revoked and shall be void as if never granted. Use of materials as described in a revoked license, as well as any use of the materials beyond the scope of an unrevoked license, may constitute copyright infringement and publisher reserves the right to take any and all action to protect its copyright in the materials.

9. Warranties: Publisher makes no representations or warranties with respect to the licensed material.

10. Indemnity: You hereby indemnify and agree to hold harmless publisher and CCC, and their respective officers, directors, employees and agents, from and against any and all claims arising out of your use of the licensed material other than as specifically authorized pursuant to this license.

11. No Transfer of License: This license is personal to you and may not be sublicense, assigned, or transferred by you to any other person without publisher's written permission.

12. No Amendment Except in Writing: This license may not be amended except in a writing signed by both parties (or, in the case of publisher, by CCC on publisher's behalf).

13. Objection to Contrary Terms: Publisher hereby objects to any terms contained in any purchase order, acknowledgment, check endorsement or other writing prepared by you, which terms are inconsistent with these terms and conditions or CCC's Billing and Payment terms and conditions. These terms and conditions, together with CCC's Billing and Payment terms and conditions (which are incorporated herein), comprise the entire agreement between you and publisher (and CCC) concerning this licensing transaction. In the event of any conflict between your obligations established by these terms and conditions and those established by CCC's Billing and Payment terms and conditions, these terms and conditions shall control.

14. Revocation: Elsevier or Copyright Clearance Center may deny the permissions described in this License at their sole discretion, for any reason or no reason, with a full refund payable to you. Notice of such denial will be made using the contact information provided by you. Failure to receive such notice will not alter or invalidate the denial. In no event will Elsevier or Copyright Clearance Center be responsible or liable for any costs, expenses or damage incurred by you as a result of a denial of your permission request, other than a refund of the amount(s) paid by you to Elsevier and/or Copyright Clearance Center for denied permissions.

LIMITED LICENSE

The following terms and conditions apply only to specific license types:

15. **Translation:** This permission is granted for non-exclusive world **English** rights only unless your license was granted for translation rights. If you licensed translation rights you may only translate this content into the languages you requested. A professional translator must perform all translations and reproduce the content word for word preserving the integrity of the article.

16. **Posting licensed content on any Website:** The following terms and conditions apply as follows: Licensing material from an Elsevier journal: All content posted to the web site must maintain the copyright information line on the bottom of each image; A hyper-text must be included to the homepage of the journal from which you are licensing at <http://www.sciencedirect.com/science/journal/xxxxx> or the Elsevier homepage for books at <http://www.elsevier.com>; Central Storage: This license does not include permission for a scanned version of the material to be stored in a central repository such as that provided by Heron/XanEdu.

Licensing material from an Elsevier book: A hyper-text link must be included to the Elsevier homepage at <http://www.elsevier.com>. All content posted to the web site must maintain the copyright information line on the bottom of each image.

Posting licensed content on Electronic reserve: In addition to the above the following clauses are applicable: The web site must be password-protected and made available only to bona fide students registered on a relevant course. This permission is granted for 1 year only. You may obtain a new license for future website posting.

17. **For journal authors:** the following clauses are applicable in addition to the above:

Preprints:

A preprint is an author's own write-up of research results and analysis, it has not been peer-reviewed, nor has it had any other value added to it by a publisher (such as formatting, copyright, technical enhancement etc.).

Authors can share their preprints anywhere at any time. Preprints should not be added to or enhanced in any way in order to appear more like, or to substitute for, the final versions of articles however authors can update their preprints on arXiv or RePEc with their Accepted Author Manuscript (see below).

If accepted for publication, we encourage authors to link from the preprint to their formal publication via its DOI. Millions of researchers have access to the formal publications on ScienceDirect, and so links will help users to find, access, cite and use the best available version. Please note that Cell Press, The Lancet and some society-owned have different preprint policies. Information on these policies is available on the journal homepage.

Accepted Author Manuscripts: An accepted author manuscript is the manuscript of an article that has been accepted for publication and which typically includes author-incorporated changes suggested during submission, peer review and editor-author communications.

<https://s100.copyright.com/AppDispatchServlet>

Elsevier Open Access Terms and Conditions

You can publish open access with Elsevier in hundreds of open access journals or in nearly 2000 established subscription journals that support open access publishing. Permitted third party re-use of these open access articles is defined by the author's choice of Creative Commons user license. See our [open access license policy](#) for more information.

Terms & Conditions applicable to all Open Access articles published with Elsevier:

Any reuse of the article must not represent the author as endorsing the adaptation of the article nor should the article be modified in such a way as to damage the author's honour or reputation. If any changes have been made, such changes must be clearly indicated.

The author(s) must be appropriately credited and we ask that you include the end user license and a DOI link to the formal publication on ScienceDirect.

If any part of the material to be used (for example, figures) has appeared in our publication with credit or acknowledgement to another source it is the responsibility of the user to ensure their reuse complies with the terms and conditions determined by the rights holder.

Additional Terms & Conditions applicable to each Creative Commons user license:

CC BY: The CC-BY license allows users to copy, to create extracts, abstracts and new works from the Article, to alter and revise the Article and to make commercial use of the Article (including reuse and/or resale of the Article by commercial entities), provided the user gives appropriate credit (with a link to the formal publication through the relevant DOI), provides a link to the license, indicates if changes were made and the licensor is not represented as endorsing the use made of the work. The full details of the license are available at <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>.

CC BY-NC-SA: The CC BY-NC-SA license allows users to copy, to create extracts, abstracts and new works from the Article, to alter and revise the Article, provided this is not done for commercial purposes, and that the user gives appropriate credit (with a link to the formal publication through the relevant DOI), provides a link to the license, indicates if changes were made and the licensor is not represented as endorsing the use made of the work. Further, any new works must be made available on the same conditions. The full details of the license are available at <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0>.

CC BY-NC-ND: The CC BY-NC-ND license allows users to copy and distribute the Article, provided this is not done for commercial purposes and further does not permit distribution of the Article if it is changed or edited in any way, and provided the user gives appropriate credit (with a link to the formal publication through the relevant DOI), provides a link to the license, and that the licensor is not represented as endorsing the use made of the work. The full details of the license are available at <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0>. Any commercial reuse of Open Access articles published with a CC BY NC SA or CC BY NC ND license requires permission from Elsevier and will be subject to a fee. Commercial reuse includes:

- Associating advertising with the full text of the Article
- Charging fees for document delivery or access
- Article aggregation
- Systematic distribution via e-mail lists or share buttons

Posting or linking by commercial companies for use by customers of those companies.

20. Other Conditions:

v1.8

Questions? customer care@copyright.com or +1-855-239-3415 (toll free in the US) or +1-978-646-2777.

<https://s100.copyright.com/AppDispatchServlet>

Authors can share their accepted author manuscript:

- immediately
 - o via their non-commercial person homepage or blog
 - o by updating a preprint in arXiv or RePEc with the accepted manuscript
 - o via their research institute or institutional repository for internal institutional uses or as part of an invitation-only research collaboration work-group
 - o directly by providing copies to their students or to research collaborators for their personal use
 - o for private scholarly sharing as part of an invitation-only work group on commercial sites with which Elsevier has an agreement
- after the embargo period
 - o via non-commercial hosting platforms such as their institutional repository
 - o via commercial sites with which Elsevier has an agreement

In all cases accepted manuscripts should:

- link to the formal publication via its DOI
- bear a CC-BY-NC-ND license - this is easy to do
- if aggregated with other manuscripts, for example in a repository or other site, be shared in alignment with our hosting policy not be added to or enhanced in any way to appear more like, or to substitute for, the published journal article.

Published journal article (JPA): A published journal article (JPA) is the definitive final record of published research that appears or will appear in the journal and embodies all value-adding publishing activities including peer review co-ordination, copy-editing, formatting, (if relevant) pagination and online enrichment.

Policies for sharing publishing journal articles differ for subscription and gold open access articles:

Subscription Articles: If you are an author, please share a link to your article rather than the full-text. Millions of researchers have access to the formal publications on ScienceDirect, and so links will help your users to find, access, cite, and use the best available version. Theses and dissertations which contain embedded PJAs as part of the formal submission can be posted publicly by the awarding institution with DOI links back to the formal publications on ScienceDirect.

If you are affiliated with a library that subscribes to ScienceDirect you have additional private sharing rights for others' research accessed under that agreement. This includes use for classroom teaching and internal training at the institution (including use in course packs and courseware programs), and inclusion of the article for grant funding purposes.

Gold Open Access Articles: May be shared according to the author-selected end-user license and should contain a [CrossMark logo](#), the end user license, and a DOI link to the formal publication on ScienceDirect.

Please refer to Elsevier's [posting policy](#) for further information.

18. **For book authors** the following clauses are applicable in addition to the above:

Authors are permitted to place a brief summary of their work online only. You are not allowed to download and post the published electronic version of your chapter, nor may you scan the printed edition to create an electronic version. **Posting to a repository:** Authors are permitted to post a summary of their chapter only in their institution's repository.

19. **Thesis/Dissertation:** If your license is for use in a thesis/dissertation your thesis may be submitted to your institution in either print or electronic form. Should your thesis be published commercially, please reapply for permission. These requirements include permission for the Library and Archives of Canada to supply single copies, on demand, of the complete thesis and include permission for Proquest/UMI to supply single copies, on demand, of the complete thesis. Should your thesis be published commercially, please reapply for permission. Theses and dissertations which contain embedded PJAs as part of the formal submission can be posted publicly by the awarding institution with DOI links back to the formal publications on ScienceDirect.

<https://s100.copyright.com/AppDispatchServlet>